

ALKOXY-SUBSTITUIERTE
N-METHYLENCARBONSÄUREAMIDE UND
2-AZA-PROPENYLUM-SALZE,
SYNTHESE, STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN

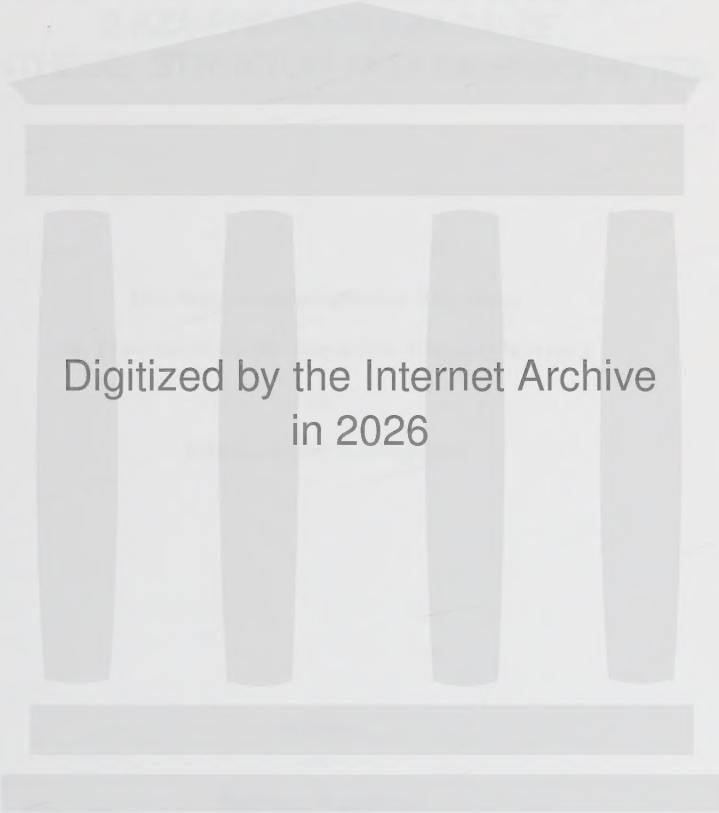
von

Rainer Kupfer
aus

Altdorf bei Nürnberg

*Diss.
Erlangen
1986*

1086 N 166



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**ALKOXY-SUBSTITUIERTE
N-METHYLENCARBONSÄUREAMIDE UND
2-AZA-PROPENYLUM-SALZE,
SYNTHESE, STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN**

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Rainer Kupfer

aus

Altdorf bei Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 7.3.1986

Vorsitzender der

Promotionskommission : Professor Dr. K. Brodersen

Erstberichterstatter : Priv.-Doz. Dr. E.-U. Würthwein

Zweitberichterstatter: Professor Dr. P. v. R. Schleyer

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1983 bis Januar 1986 am Institut für Organische Chemie I der Friedrich Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg im Arbeitskreis von Priv.-Doz. Dr. E.-U. Würthwein durchgeführt.

Herrn Dr. E.-U. Würthwein gilt mein besonderer Dank für sein ständiges Interesse, das er meiner Arbeit in zahlreichen Diskussionen entgegenbrachte und für die mir gewährte Hilfsbereitschaft und Unterstützung.

Weiterhin möchte ich mich bei Frau K. Hertlein und den Herrn S. Meier, F. Kroninger, J. Markmann und J. Krause bedanken, die im Rahmen ihres organisch-chemischen Fortgeschrittenen-Praktikums meine Arbeit tatkräftig und erfolgreich unterstützt haben; desgleichen gilt für Frl. M. Harth.

Mein Dank gilt ferner allen Kolleginnen und Kollegen im Arbeitskreis für das freundschaftliche Arbeitsklima, sowie allen Mitarbeitern und Angestellten des Instituts.

Herrn Prof. Dr. R. Allmann, Herrn Dr. M. Nagel (Universität Marburg), Herrn Prof. Dr. H.P. Beck und Frau Dipl.-Chem. C. Strobel (Universität Erlangen) bin ich für die Durchführung von Röntgenstrukturanalysen, Herrn Dr. L. Zapf für die stets prompte Erledigung von FD-MS-Messungen zu Dank verpflichtet.

Der DFG (DFG-Projekt WÜ-122/2) danke ich für die gewährte finanzielle Unterstützung.

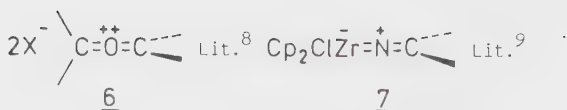
Inhaltsverzeichnis

A.	Einleitung und Problemstellung	1
B.	Theoretische Ergebnisse	7
B.1.	Qualitative MO-Betrachtungen am System $C=N-C=O$	
B.2.	ab initio-Rechenergebnisse von OH-substituier-	
	ten $C=N-C=O$ -Systemen	10
B.2.1.	Geometrien und Energien	11
B.2.2.	Dynamik	14
B.2.2.1.	Rotation um die C-N-Bindung	14
B.2.2.2.	Isomerisierung um die C=N-Bindung	16
B.2.3.	Reaktivität	18
B.3.	ab initio-Rechenergebnisse von OH-substituier-	
	ten $C\dot{N}C$ -Systemen	20
C.	Allgemeiner Teil	30
C.1.	2-Azaalleniumsalze	30
C.2.	1-Alkoxy-2-azapropenyliumsalze und Vorstufen	38
C.2.1.	N-Acylimine	38
C.2.1.1.	Literaturbefunde	38
C.2.1.2.	Synthese der N-Acylimine	40
C.2.1.3.	Spektroskopie	47
C.2.2.	N-Methoxymethylbenzimidssäure-alkylester	52
C.2.3.	Darstellung der 1-Alkoxy-2-azapropenyliumsalze	54
C.2.3.1.	Alkylierung von N-Acylketiminen mit Oxonium-	
	salzen	54
C.2.3.2.	Acylspaltung von N-Methoxymethylbenzimid-	
	säureestern	56
C.2.3.3.	Alkylierung von N-Aroyl-benzaldiminen mit	
	Oxoniumsalzen	59

C.2.3.4. Weitere Versuche zur Darstellung von 1-Alkoxy-2-azapropenyliumsalzen	64
C.2.3.5. Spektroskopie der 1-Alkoxy-2-azapropenyliumsalze	65
C.2.3.6. Kristallstruktur von 1-Ethoxy-1,3-diphenyl-3-p-tolyl-2-azapropenylium-hexachloroantimonat	72
C.2.4. Protonierung von N-Acylbenzaldiminen mit starken Säuren	75
C.3. 1,3-Dialkoxy-2-azapropenyliumsalze	78
C.3.1. N-Acylimidsäure-alkylester	78
C.3.1.1. Literaturbefunde und Synthese	78
C.3.1.2. Spektroskopie	84
C.3.1.3. Kristallstruktur von N-Benzoylbenzimidssäure-ethylester	87
C.3.2. Synthese der 1,3-Dialkoxy-2-azapropenyliumsalze	90
C.3.2.1. Spektroskopie	95
C.3.2.2. Kristallstruktur von 1,3-Diethoxy-1,3-diphenyl-2-azapropenylium-tetrafluoroborat	104
C.4. 1,1-Dialkoxy-2-azapropenyliumsalze	108
C.4.1. N-Methylencarbaminsäureester	108
C.4.1.1. Literaturbefunde	108
C.4.1.2. Synthese	109
C.4.1.3. Spektroskopie	113
C.4.2. Umsetzung der N-Methylencarbaminsäureester mit Elektrophilen	116
C.4.3. Weitere Versuche zur Darstellung der 1,1-Dialkoxy-2-azapropenyliumsalze	120

C.5.	1,1,3-Trialkoxy-2-azapropenyliums Salze	129
C.5.1.	N-Carbalkoxy- und N-Carbphenoxyimidsäure-alkylester	129
C.5.1.1.	Literaturübersicht	129
C.5.1.2.	Synthese der N-Carbalkoxy- und Carbphenoxyimidsäure-alkylester	130
C.5.1.3.	Spektroskopie	134
C.5.2.	N-Acyyliminokohlensäure-diester	136
C.5.2.1.	Literaturübersicht und Synthese	136
C.5.2.2.	Spektroskopie	138
C.5.3.	Synthese und Spektroskopie der 1,1,3-Trialkoxy-2-azapropenyliums Salze	140
C.5.3.1.	Synthese	140
C.5.3.2.	Spektroskopie	144
C.6.	1,1,3,3-Tetraalkoxy-2-azapropenyliums Salze	151
C.6.1.	Synthese der N-Carboxy-iminokohlensäure-diester	151
C.6.2.	Synthese und Spektroskopie der 1,1,3,3-Tetraethoxy-2-azapropenyliums Salze	153
C.7.	UV-Spektroskopie einiger Alkoxy-2-azapropenyliums Salze	158
C.8.	Schlußbetrachtung	160
D.	Zusammenfassung	167
E.	Experimenteller Teil	172
E.1.	Vorbemerkung	172
E.2.	Umsetzung von Chlorcarbonylisocyanat <u>27</u> / SbCl_5 mit Aldehyden und Ketonen	174
E.3.	Synthese der N-Acylimine <u>35</u> und der zugehörigen	

	gen Vorstufen (Imine <u>31</u> und N-Trimethylsilyl- imine <u>32</u>)	177
E.3.1.	N-Acylimine <u>35</u> aus Iminen <u>31</u> und Carbonsäure- chloriden <u>34</u> und -anhydrid <u>33</u>	177
E.3.2.	Darstellung der N-Acylimine <u>35</u> aus N-Trime- thylsilyliminen <u>32</u> und Carbonsäurechloriden	184
E.4.	Synthese der N-Methoxymethyl-benzimidssäure- alkylester <u>37</u>	194
E.5.	Synthese der 1-Alkoxy-2-azapropenylium-hexa- chloroantimonate <u>41</u>	197
E.6.	Synthese der N-Acylbenzimidssäure-alkylester <u>45</u> und deren Vorstufen (<u>39,40</u>)	211
E.7.	Darstellung der 1,3-Dialkoxy-2-azapropenylium- salze <u>47</u>	227
E.8.	Darstellung der 1,1-Dialkoxy-2-azapropenylium- salze und deren Vorstufen	243
E.9.	Synthese der 1,1,3-Trialkoxy-2-azapropenylium- salze <u>78</u> und deren Vorstufen <u>76,78</u>	264
E.9.1.	Synthese der N-Carboxy-imidsäure-alkylester <u>76</u>	264
E.9.2.	Synthese der N-Acyl-iminokohlensäure-diethyl- ester <u>78</u>	274
E.9.3.	Darstellung der 1,1,3-Trialkoxy-2-azapropeny- liumsalze <u>79</u>	276
E.10.	Synthese der 1,1,3,3-Tetraethoxy-2-azapropeny- liumsalze <u>81</u> und deren Vorstufen <u>80</u>	283
F.	Literaturverzeichnis	288
G.	Anhang	301



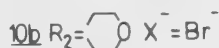
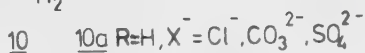
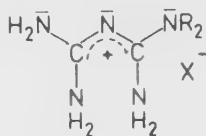
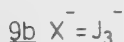
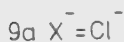
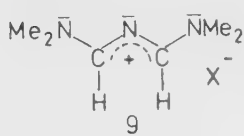
In den Verbindungen 2-5 ist weitgehend die ideale Allengeometrie verwirklicht, lediglich die Dikationen 6 nehmen abweichend von der hier gezeigten Struktur in den bisher untersuchten Derivaten gewinkelte Konformationen ein. Durch Anwendung des Isolobalprinzipes³ lassen sich auch Übergangsmetall-Komplexe in die Reihe der Heteroallene eingliedern; Zirkonkomplex 7⁹ soll hier als repräsentatives Beispiel genügen.

Unser Interesse konzentriert sich auf Verbindungen, die aus 1 durch Austausch des zentralen Kohlenstoffs gegen ein N⁺-Fragment entstehen. Diese positiv geladene Teilchen werden in Analogie zu 1 als 2-Azaallenium-Kationen 8a bezeichnet. Planarisierung der in 8a zueinander orthogonal stehenden Methylengruppierungen und Verengung des CNC-Winkels von 180° auf 120° führt zu einer Umhybridisierung von sp (8a) nach sp² (8b) am N-Atom. In Anlehnung an die Allyl-Kationen werden solche Strukturen 2-Azaallyl-Kationen 8b genannt.



Beide Strukturvarianten werden in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster verwirklicht; bei Arylsubstitution wird weitgehend die allenische Anordnung bevorzugt¹⁰, die auch nach quantenmechanischen Rechnungen am Grundkörper H₂CN⁺CH₂ die

energetisch günstigste Konfiguration darstellt ^{11,12}. Im Goldschen Salz 9a ¹³, bzw. dessen Trijodids 9b ¹⁴ und in protonierten Biguanidinen 10 ¹⁵ dagegen wird die allylische Form 8a verwirklicht, wie zuverlässig durch Röntgenstruktur-ergebnisse belegt wird.

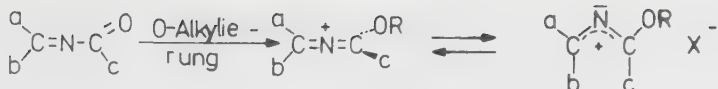


Diese Ergebnisse sind nicht ohne Weiteres verständlich; in 10 können sowohl in einer allenischen wie allylischen Kationenstruktur nach der VB-Theorie vergleichbar günstige Grenzstrukturen formuliert werden, in der die positive Ladung unter Mitwirkung der geminalen Aminogruppen delokalisiert wird. Auch wären abstoßende Wechselwirkungen der endo-ständigen NH_2 -Gruppen in einer zu 8a analogen Form vermindert. Dennoch scheint das CNC^+ -Gerüst sehr sensibel gerade auf die Einführung von π -Donoren - wie NR_2 -Resten - unter Ausbildung einer 2-Azaallylstruktur zu reagieren. Solche Tendenzen konnten auch durch MNDO-Rechnungen nachgewiesen werden ¹⁰. Tatsächlich hat ein systematisches Studium der Wechselwirkungen zwischen π -Donorfunktionen und der CNC^+ -Einheit in Dimethylenammoniumsalzen sowie den daraus resultierenden Effekten auf die Struktur noch nicht stattgefunden. Diese unbewältigte Aufgabe stellt das erklärte Hauptziel dieser Arbeit dar, das trotz seines rein akademisch anmutenden

Charakters sehr praktische Gründe hat. Kationische Spezies wie 8 lassen ein beträchtliches synthetisches Potential vermuten ^{16,17}. Um mit solchen Verbindungen Umsetzungen gezielt zu planen und sinnvoll zu gestalten, ist eine genaue Kenntnis der Reaktivität unabdingbar; Struktur und Reaktivität sind aber untrennbar miteinander verbunden; z.B. werden mögliche Umsetzungen von Alkenen im Sinne einer Cycloadition mit Teilchen der Form 8a anders verlaufen als mit einem der Struktur 8b.

Als Donorfunktion, die zu diesem Zweck in zunehmender Zahl in das CNC^+ -Gerüst eingeführt werden soll, haben wir Alkoxy-Gruppen gewählt, da diese z.B. gegenüber den ebenfalls in Frage kommenden Aminogruppen wegen ihrer höheren Elektronegativität eine geringere Bereitschaft zeigen, als π -Donoren zu fungieren. Wir versprechen uns davon (im Vgl. zu NR_2 -Gruppen) weniger drastisch ausfallende und besser studierbare Einflüsse auf die Veränderungen der Struktur in 8.

Die Herstellung der angestrebten 2-Azapropenyliumsalze soll - wenn möglich - durch O-Alkylierung von geeigneten Molekülen mit vorgebildetem $\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{O}$ -Gerüst mittels Oxoniumsalzen erfolgen; dieser Reaktionsweg ist schon während der Diplomarbeit ^{18,19} ausgehend von N-Acyyliminen zur Darstellung der ersten 1-Ethoxy-2-azapropenyliumsalze beschriftet worden. Geeignete Vorstufen und die erwarteten O-Alkylierungsprodukte sind hier kurz in Schema 1 zusammengestellt:



Vorstufen

a	b	c
R	R	R
RO	R	R
R	R	RO
RO	R	RO
RO	RO	R
RO	RO	RO

Produkte

a	b	c
R	R	R
RO	R	R
R	R	RO
RO	RO	R
RO	RO	RO

Schema 1

In geeigneten Fällen soll auch das Verhalten der Neutralverbindungen gegenüber anderen Elektrophilen wie Protonen getestet werden.

Die Entwicklung von einfachen Synthesewegen für Moleküle mit C=N-C=O-Skelett ist somit Voraussetzung zur Lösung der obigen Aufgabe; da die Strukturchemie solcher Verbindungen wenig untersucht ist²⁰, sollen diese auch unter diesem Aspekt betrachtet werden.

Strukturuntersuchungen an den neutralen und salzartigen Verbindungen sollen mit modernen spektroskopischen Methoden vorgenommen werden, wobei zur Klärung von dynamischen Phänomenen insbesondere temperaturabhängige Messungen von NMR-Spektren dienen sollen. An ausgewählten, kristallinen Derivaten sollen mit Hilfe von Röntgenverfahren Molekülstrukturen im Festkörper bestimmt werden.

Ergebnisse aus MNDO- und ab-initio-Berechnungen dienen als Hilfe zur Interpretation und zum tieferen Verständnis der experimentellen Befunde.

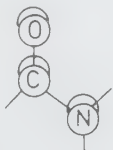
B. Theoretische Ergebnisse

B.1. Qualitative MO-Betrachtungen am System $C=N-C=O$

Durch sukzessiven Ersatz der Substituenten in N-Methylencarbonsäureamiden durch Alkoxygruppen gelangt man über eine Reihe von Substanzklassen schließlich zu N-Carbalkoxy-imino-kohlensäurediestern; derartig gebauten Molekülen ist die Verknüpfung einer C=N-Einheit ($R_2C=N-$, $R(RO)C=N-$, $(RO)_2C=N-$) mit einer Carbonylfunktion ($R-C=O$, $RO-C=O$) zu einem $C=N-C=O$ -Gerüst gemeinsam.

Die daraus resultierenden prinzipiellen Möglichkeiten für Molekülgeometrie und -dynamik sowie elektronischer Wechselwirkungen soll im folgenden stark vereinfacht und idealisiert mittels qualitativer MO-Theorie veranschaulicht werden.

Als einfache Vergleichsverbindungen werden Imine und Amide herangezogen, deren Strukturmerkmale sich im $C=N-C=O$ -Gerüst wiederfinden. In Amiden besteht im Grundzustand eine starke Wechselwirkung zwischen dem $CO-\pi$ -System und dem freien Elektronenpaar am Stickstoff, die der C-N-Bindung partiellen Doppelbindungscharakter verleiht. Für die Rotation um diese Bindung muß daher erhebliche Energie aufgewandt werden; im Übergangszustand (ÜZ) stehen π -System und das p-Orbital am N senkrecht zueinander, womit keine bindende Wechselwirkung mehr besteht²³.

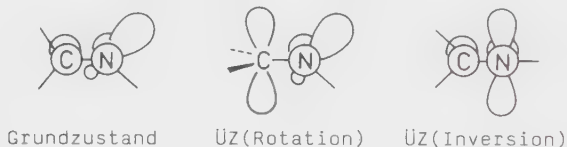


Grundzustand



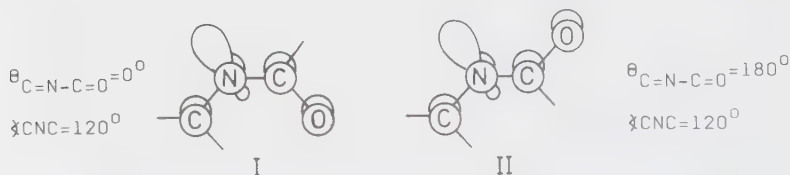
Übergangszustand

Für Imine werden 2 Möglichkeiten zur Isomerisierung diskutiert^{24,25}; einmal kann Rotation um die C=N-Bindung, zum anderen Inversion am N-Atom erfolgen. Für beide Prozesse sind die Übergangszustände schematisch gezeigt.

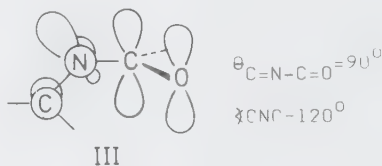


Beide ÜZ's sind energetisch hochliegend, was auf die schlechte Orbitalüberlappung, bzw. auf die für den Stickstoff ungünstige sp-Hybridisierung zurückgeführt wird.

In einem planar angeordneten C=N-C=O-System stehen die π -Bindungen der Doppelbindungseinheiten - analog dem Butadien - miteinander in Konjugation. Senkrecht dazu ordnet sich das freie e^- -Paar am sp^2 -N-Atom an. Es können die Konformeren I, II mit s-cis- und s-trans-Stellung der C=N- und C=O-Gruppe bezüglich der C-N-Bindung formuliert werden.



Bei einem Diederwinkel $\theta_{C=N-C=O}$ von 90° tritt das freie e^- -Paar am Stickstoff in Wechselwirkung mit der Carbonylgruppe, was zur Ausbildung einer amidartigen Bindung in Isomer III führt. Senkrecht dazu steht das C=N- π -System.



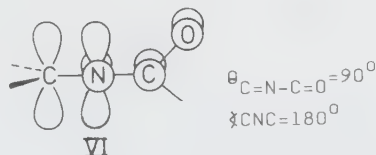
Eine solche Anordnung wäre z.B. ausgehend von I oder II (als Grundzustand) als ÜZ für die Rotation um die C-N-Bindung denkbar.

In eine ähnliche Bindungssituation gelangt man durch Verdrehen des C=N-Teils in I bzw. II um 90° ; daraus resultieren die Anordnungen IV und V. Gegenüber III erreicht man eine verbesserte Orbitalüberlappung im Amidteil, die jedoch einhergeht mit einer verschlechterten Wechselwirkung ($p-sp^2$) im C=N-Fragment. Es ist wiederum eine s-cis- und s-trans-Form IV und V denkbar.



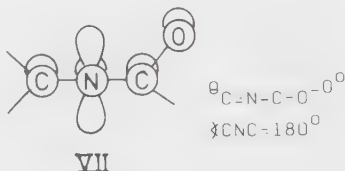
Solche Anordnungen wären z.B. ausgehend von I oder II als ÜZ für Rotation um die C=N-Bindung zu erwägen.

Durch Aufweitung des CNC-Winkels von 120° in III, IV und V auf 180° kommt man zu einer allenartigen Struktur VI, die im Amid- wie im C=N-Teil optimale Überlappung durch die sp -Hybridisierung des N-Atoms zuläßt. Eine solche Konfiguration



kommt als ÜZ für eine Isomerisierung an der C=N-Bindung durch einen gemischten Prozeß von Inversion und gleichzeitiger Rotation um die C=N- bzw. C-N-Bindung in Frage.

Eine weitere lineare Form VII, die im Gegensatz zu VI planar ist, scheint erwähnenswert. Sie kann aus I,II durch Aufweitung des CNC-Winkels von 120° auf 180° entwickelt werden und ist als ÜZ für einen reinen Inversionsprozeß am Stickstoff vorstellbar.



Neben den Formulierungen I-VII sind noch weitere, verdrehte Anordnungen mit einem von 120° abweichenden CNC-Winkel denkbar, die Misch- und Kompromißformen aus I-VII darstellen. Auch bei ihnen sind günstige elektronische Wechselwirkungen zu erwarten.

Diese einfache Betrachtung ist auf Grund ihrer qualitativen Natur zu Strukturvorhersagen ungeeignet. Dennoch ist ersichtlich, daß die bei den Isomerisierungsprozessen in Amiden und Iminen für hohe Barrieren sorgenden ungünstigen elektronischen Wechselwirkungen in einem $C=N-C=O$ -gekoppelten System durch konjugative Effekte vermindert werden können.

B.2. ab-initio Rechenergebnisse von OH-substituierten $C=N-C=O$ -Systemen

Aus Rechenzeitgründen können nur die Grundkörper der Substanzklassen mit ab-initio-Methoden (3-21 G-Basissatz der Gaussian 76 Programmserie ²²) berechnet werden; sie sollen als Modelle für die synthetisierten substituierten Derivate dienen und zum tieferen Verständnis der ihnen zugehöri-

gen elektronischen Eigenschaften sowie den damit verbundenen strukturellen und dynamischen Phänomenen beitragen. Da diese Arbeit hauptsächlich experimenteller Natur ist, sollen die Ergebnisse hier in der angemessenen Kürze referiert werden.

B.2.1. Geometrien und Energien

In Abb.1 sind die geometrieoptimierten Strukturen für N-Methylenformamid 11²⁰, N-Methylencarbaminsäure 12²⁶, N-Formylimidsäure 13²⁷, N-Carboxylimidsäure 14²⁶, und N-Carboxyliminokohlensäure 16²⁶ gezeigt; in Tab.1 sind weitere Daten zu diesen Strukturen angegeben.

	μ (Debye)	$E_{\text{tot.}}$ (a.u.)	$E_{\text{rel.}}$ (kcal/mol)
<u>11</u> C ₂ H ₃ NO	1.94	-205.58776	-
<u>12</u> C ₂ H ₃ NO ₂	1.14	-280.05895	0.00
<u>13</u> C ₂ H ₃ NO ₂	2.15	-280.05444	2.83 (bezogen auf Isomer <u>12</u>)
<u>14</u> C ₂ H ₃ NO ₃	0.70	-354.52632	0.00
<u>15</u> C ₂ H ₃ NO ₃	4.16	-354.51090	9.68 (bezogen auf Isomer <u>14</u>)
<u>16</u> C ₂ H ₃ NO ₄	3.03	-428.98181	-

Tab.1: Energien und Dipolmomente von 11-16 (3-21 G/3-21 G)

Bei 13-16 sind Anordnungen mit O-H...O=C-Wasserstoffbrücken möglich; da solche inneren Chelate keine Modelle für O-alkylierte Verbindungen darstellen, wurden diese nicht berücksichtigt.

Trotz der unterschiedlichen Zahl von OH-Gruppen am C=N- und C=O-Kohlenstoff zeigen die Strukturen, die globale Minima auf den jeweiligen Energiehyperflächen darstellen, viele Gemeinsamkeiten. Mit Ausnahme des schwach verdrehten 11 (C₁-Symmetrie) befinden sich 12-16 in einer planaren Anordnung

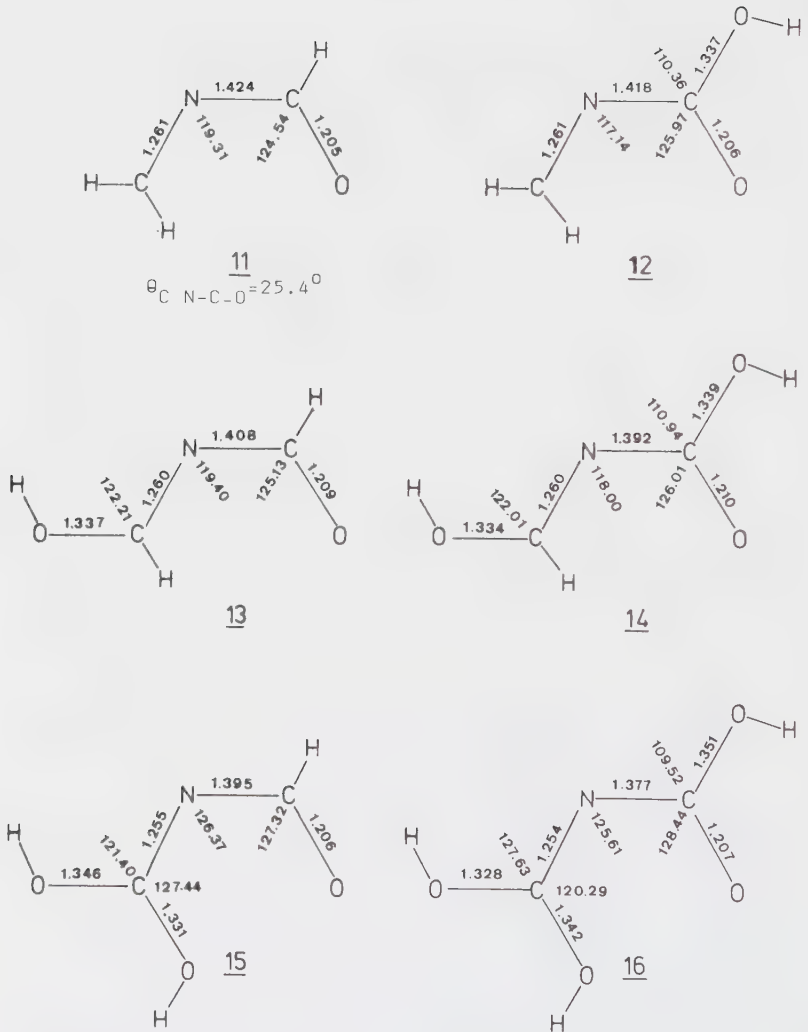
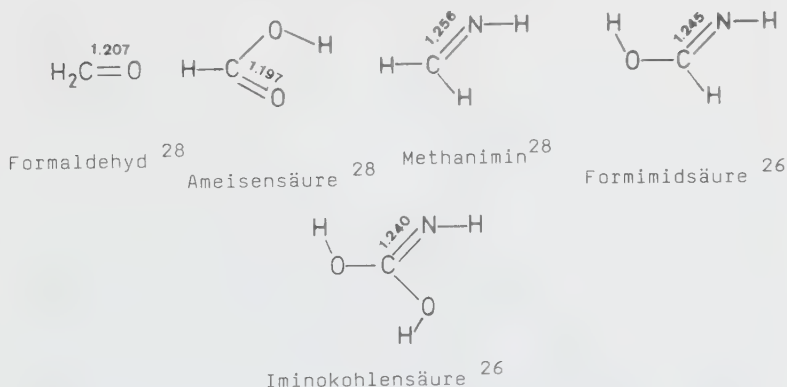


Abb. 1: Geometrieoptimierte ab-initio-Strukturen 11-16
 Bindungslängen in Å, Bindungswinkel in $^\circ$

(C_s-Symmetrie), wobei C=N- und C=O-Fragmente bezüglich der C-N-Bindung s-cis-ständig sind. Dies entspricht der bevorzugten Ausbildung eines Butadien-analogen π -Systems der Doppelbindungseinheiten in 11-16 (III) .

Die s-cis-Anordnung gestattet die optimale Kompensation der Dipolmomente der stark polarisierten Untereinheiten. Markant ist weiterhin die gleichartige Anordnung der OH-Reste bezüglich der C=O-Bindung in 12,14 und 16 und der C=N-Bindung in 13 und 14, bzw. 15 und 16. Analoge Orientierungen sind auch in den energetisch günstigsten ab-initio 3-21 G-Strukturen von Ameisensäure, Formimidsäure und Iminokohlensäure verwirklicht. Dabei spielt allgemein die Ausbildung von intramolekularen O-H...N-Wasserstoffbrücken keine Rolle, wie aus den entsprechend Atomabständen gefolgert wird.



Vergleicht man C=N- und C=O-Bindungsabstände von 11-16 untereinander, so stellt man keine signifikanten Unterschiede fest; geringfügig verkürzt sich die C-N-Bindung beim Gang von 11 nach 16, was auf Erhöhung des partiellen Doppelbin-

dungscharakters schließen läßt; ebenfalls klein und unerheblich ist die Vergrößerung des Abstandes der C=N-Bindung in 11-16 gegenüber den vergleichbaren C=N-H-Systemen sowie die Änderungen der C=O-Längen in 11-16 gegenüber den zum Vergleich herangezogenen Formaldehyd und Ameisensäure. Diese Tatsachen lassen darauf schließen, daß sich die beiden Doppelbindungseinheiten im Grundzustand nur wenig gegenseitig beeinflussen. Erstaunlich gering sind die Effekte auf die Geometrie des C=N-C=O-Gerüsts, welche sich durch die Einführung einer unterschiedlich großen Anzahl von OH-Gruppen ergeben.

B.2.2. Dynamik

B.2.2.1. Rotation um die C-N-Bindung

Ausgehend von den für 11²⁰, 12²⁶ und 13²⁷ gezeigten globalen Minima wurden weitere Strukturen mit festgehaltenem Torsionswinkel $\theta_{\text{C=N-C=O}}$ berechnet. Die relativen Energien in Abhängigkeit vom Torsionswinkel sind in Abb.2 als graphische Darstellungen gezeigt. Die Kurven entsprechen den Ausschnitten der Hyperflächen, die bei Rotation um die C-N-Bindung beschriftet werden. Die im Vergleich zu Butadien²⁹ ungewöhnlich unsymmetrischen Kurven zeigen ein weiteres, lokales Minimum mit planarer s-trans-konfigurierter Struktur (C_s -Symmetrie); die höheren relativen Energien gegenüber den s-cis-Anordnungen erklären sich aus den größeren Dipolmomenten (s. Tab.2). Die dazwischen liegenden Maxima bestimmen die Barriere (s. Tab.2) für die Rotation um die C-N-Bindung, die zur s-cis-s-trans-Isomerisierung führt. Energien, Di-

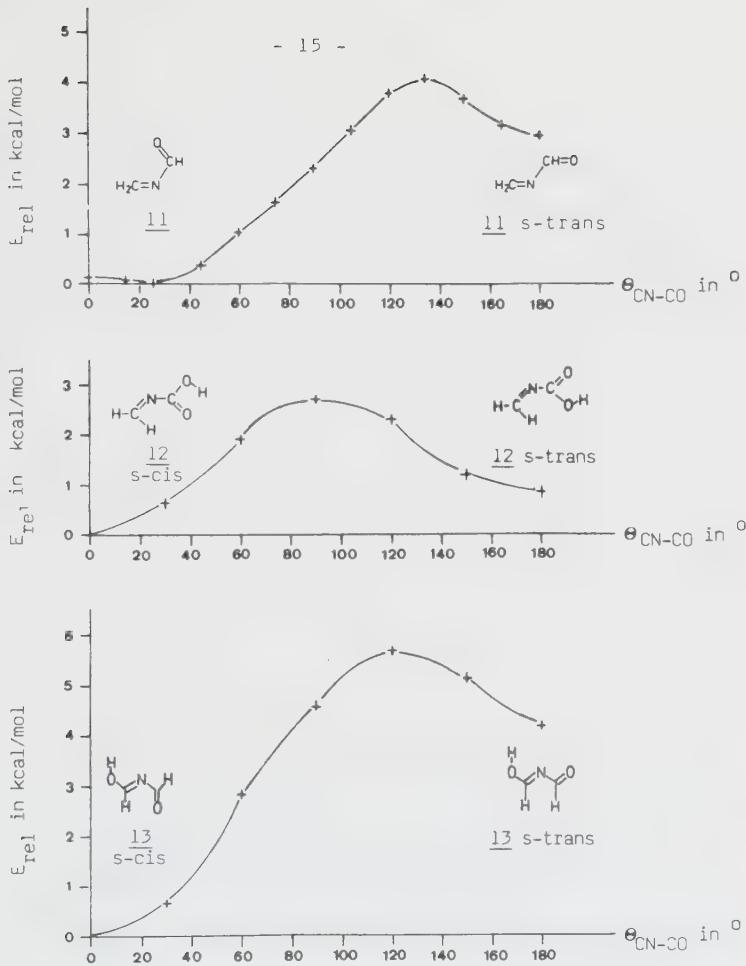
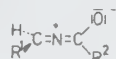


Abb.2: Relative Energien (3-21G) von 11²⁰, 12²⁶, 13²⁷, in Abhängigkeit vom Torsionswinkel $\theta_{C=N-C=O}$

Globales Minimum	Übergangszustand			Lokales Minimum		Übergangszustand			Lit.
s-cis-Form	Rotation um C-N			s-trans-Form		Rotation+Inversion			
$E_{rel}(\text{kcal/mol})=0$	E_{rel}	$\angle CNC$	θ_{CN-CO}	E_{rel}	$\mu(\text{Debye})$	R^1	R^2	E_{rel}	
<u>11</u>	4.0	121°	132°	2.90	4.64	H	H	9.2	20
<u>12</u>	2.7	125°	90°	0.86	3.93	H		11.2	26
<u>13</u>	5.7	120°	128°	4.16	3.52		H	10.5	27



Tab.2: Ausgewählte Struktur- und Energiedaten für lokale Minima, bzw.

Übergangszustände bei Isomerisierungsprozessen ausgehend von 11-13

eder- und CNC-Bindungswinkel für die als Übergangszustand (ÜZ) gefundenen Strukturen finden sich in Tab.2. Für 12 ergibt sich dabei ein ÜZ vom Typ III, in dem die π -Systeme orthogonal zueinander stehen und die C=O-Bindung amidartig mit dem freien e^- -Paar des N-Atoms wechselwirkt; bei 11 und 13 sind s-cis- und s-trans-Konformere in der Energie - verglichen mit denen von 12 - sehr unterschiedlich. Deswegen gleichen deren ÜZ's in Gestalt und Energie den energiereicheren s-trans-Konformeren (=später ÜZ). Diese Strukturen lassen sich als Kompromißformen aus Typ II und III verstehen.

Für einfachere Systeme wie Carbonsäureamide, die keine Möglichkeit zur Konjugation besitzen, werden wesentlich größere Barrieren für die Rotation um die C-N-Bindung gefunden. Für Formamid werden z.B. 20 kcal/mol berechnet (4-31 G-Basissatz; experimentelle Werte: 16.8-21.3 kcal/mol) ³⁰.

B.2.2.2. Isomerisierung um die C=N-Bindung

Für die cis-trans-Isomerisierung an der C=N-Bindung der Verbindungen 11-16 aus dem Grundzustand lassen sich prinzipiell 3 Wege formulieren:

1. Rotation um die C=N-Bindung mit ÜZ vom Typ IV
2. Inversion am Stickstoffatom mit ÜZ vom Typ VII
3. Kombinierte Verdrehung der C=N- und C=O-Ebenen um 90° und gleichzeitige Stickstoffinversion (Linearisierung des CNC-Gerüsts) mit ÜZ vom Typ VI.

Solche ÜZ's sind rechnerisch nicht einfach festzustellen; es müssen gewisse Kunstgriffe (wie z.B. Symmetrierestriktionen)

angewandt werden, um in Frage kommende geometrische Anordnungen festzuhalten und deren Energie zu bestimmen. Derartige Berechnungen wurden ausgehend von 11-13 durchgeführt; Sattelpunkte auf den Hyperflächen ergaben lineare, allenartige Strukturen vom Typ VII, in denen das $C=N-\pi$ -System senkrecht zu einem optimal ausgebildeten Amidsystem liegt. Die relativen Energien dieser Strukturen sind in Tab.2. angegeben; sie stellen die Barrieren für die cis-trans-Isomerisierung an der $C=N$ -Bindung für 11-13 dar. Aus diesem Ergebnis läßt sich folgern, daß dieser Prozeß eine komplizierte Rotations- und Inversionsbewegung im Molekül erfordert, wie sie in 3. vorgeschlagen wird. Die für 11-13 errechneten Barrieren liegen in der Größenordnung von ca. 10 kcal/mol; für Methanimin (gemischter Rotations-Inversionsmechanismus) und Imidsäure (reiner Inversionsmechanismus) dagegen liegen die analogen Isomerisierungs-Barrieren bei 26 kcal/mol (3-21 G) ²⁶. Gegenüber diesen Systemen ist also die Stereostabilität in 11-13 drastisch herabgesetzt.

Die Kopplung eines $C=N$ - mit einem $C=O$ -Fragment zu einem $C=N-C=O$ -Gerüst zieht - den bisherigen Ergebnissen zu Folge - große Strukturflexibilität nach sich, was sich schon nach qualitativen MO-Betrachtungen vermuten lies.

Für 14-16 sind wegen der großen Anzahl von Schweratomen - und des damit einhergehenden zunehmenden Rechenzeitbedarfs - ausführliche Berechnungen wie für 11-13 nur schwer möglich. Vermutlich wird die Moleküldynamik - vergleichbar den Geometrien der Grundzustands-Strukturen - hauptsächlich durch das $C=N-C=O$ -Gerüst bestimmt und wenig vom OH-Substitutionsgrad

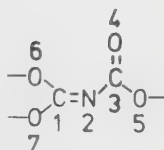
abhängig sein. Wir nehmen für 14-16 deshalb gleiche Isomerisierungsmechanismen und ähnliche Aktivierungsbarrieren wie für 11-13 an.

Ob sich diese Ergebnisse auf O-alkylierte- bzw. -arylierte Derivate von 11-16 übertragen lassen, soll experimentell an geeignet substituierten Derivaten mittels dynamischer NMR-Spektroskopie (^1H , ^{13}C) überprüft werden. Entsprechende Messungen wurden durchgeführt und werden an gegebener Stelle im folgenden Text beschrieben. Probleme dürfte jedoch das Ausfrieren des C-N-Rotationsprozesses bereiten, falls die Aktivierungsbarrieren in der gleichen Größenordnung wie die berechneten Werte liegen. Mit NMR-Experimenten können allgemein dynamische Prozesse mit Aktivierungsenergien kleiner 5 kcal/mol nicht nachgewiesen werden³¹.

B.2.3. Reaktivität

Moleküle mit C=N-C=O-Skelett besitzen theoretisch eine Vielzahl von Reaktionsmöglichkeiten; wegen ihres Butadien-ähnlichen Charakters sollten sie z.B. in Cycloadditionsreaktionen sowohl als Dien als auch als Dienophil fungieren. Die ladungsalternierend miteinander verknüpften, stark polarisierten Doppelbindungseinheiten bieten weiterhin gute Angriffspunkte für neutrale und geladene Elektro- und Nucleophile (N-, O-Atom, bzw. C=N-, C=O-Kohlenstoff). Da wir in erster Linie Umsetzungen mit kationischen Elektrophilen wie Oxoniumsalzen und Protonen planen, soll hier die Reaktivität nur unter diesem Gesichtspunkt betrachtet werden.

	C1	N2	C2	O4	O5	O6	O7
<u>11</u>	-0.05	-0.64	+0.51	-0.53	-	-	-
<u>12</u>	-0.05	-0.62	+1.07	-0.62	-0.62	-	-
<u>13</u>	+0.57	-0.79	+0.53	-0.56	-	-	-0.69
<u>14</u>	+0.57	-0.78	+1.09	-0.63	-0.70	-	-0.69
<u>15</u>	+1.20	-0.87	+0.54	-0.54	-	-0.69	-0.73
<u>16</u>	+1.21	-0.87	+1.10	-0.61	-0.70	-0.73	-0.69



Tab.3: 3-21 G-Ladungsverteilung für 11-16

In Tab.3 sind die Ladungsverteilungen für die Grundzustandsstrukturen 11-16 angegeben. Der Ort der höchsten negativen Ladung stellt das "harte nucleophile Zentrum" eines Moleküls dar. Hier werden harte Elektrophile (harte Säuren) wie z.B. Protonen unter kinetischer Kontrolle angreifen³². Wie man Tab.3 entnehmen kann, ist dies in 11,13-16 stets das Stickstoffatom. Bei 12 treten für einen ladungskontrollierten Angriff die beiden Carboxylsauerstoffe in enge Konkurrenz dazu. Zieht man als Modellelektrophil das Proton heran, so ist es rechnerisch möglich, verschiedene Kationen zu optimieren, die sich aus 11-16 durch N- bzw. O-Protonierung ableiten lassen. Solche Berechnungen wurden durchgeführt; ihre Ergebnisse werden im nächsten Kapitel diskutiert. Somit ist ein Vergleich möglich, ob der ladungskontrollierte Angriff auch zum thermodynamisch günstigsten Kation führt. Weiche Elektrophile sollten am schnellsten mit dem "weichen nucleophilen Zentrum" des Moleküls angreifen; dies ist im Molekül das Atom mit dem der größte HOMO-Koeffizienten. Die HOMO's (aus MNDO-Berechnungen entnommen) von 11-15 gleichen

sich sehr; große Koeffizienten finden sich in den freien Orbitalen an den N-Atomen und C=O-Sauerstoffen in der Molekülebene. Energetisch eng benachbart liegen bei 12,13,15 dann π -Orbitale (bei 16 ist diese Reihenfolge vertauscht). Bei solch komplizierten und schwer durchschaubaren Verhältnissen gerät eine Voraussage zur Reaktivität zur blanken Spekulation; auf sie soll daher verzichtet werden.

B.3. Ab-initio-Rechenergebnisse von OH-substituierten CNC^+ -Systemen

Anstelle der experimentell untersuchten Kationen werden aus Rechenzeitgründen deren Stammverbindungen berechnet. Die von uns eingeschlagene Syntheseroute - Alkylierung von Neutralmolekülen mit $\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{O}$ -Gerüst mit Meerweinsalzen - haben wir rechnerisch durch die Protonierungsreaktion der Modellverbindungen 11-16 simuliert, wobei Gegenionen keine Berücksichtigung fanden. Dabei kam ebenfalls der 3-21 G-Basisatz der Gaussian-76-Programmserie²² zum Einsatz.

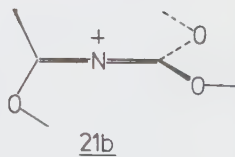
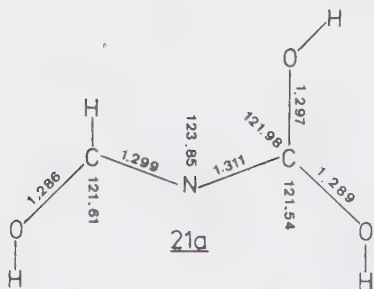
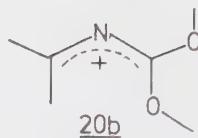
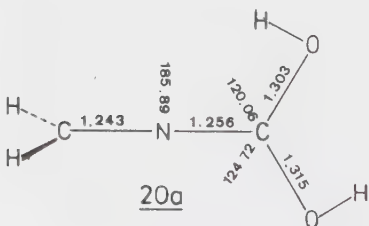
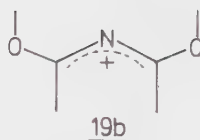
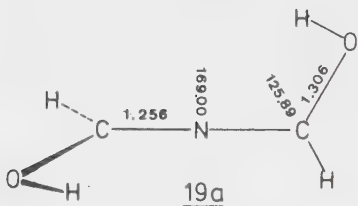
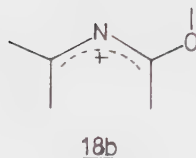
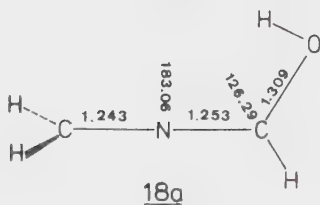
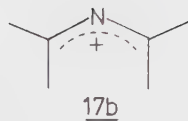
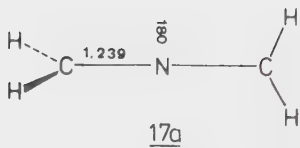
Als energieärmste Protonierungsprodukte findet man ausgehend von 11-16 stets die N-protonierten Verbindungen. Sie sind alle planar (C_s -Symmetrie) und liegen auch in der von den Neutralverbindungen bevorzugten s-cis-Konformation bezüglich der C-N-Bindung vor. Reaktionen in der Gasphase mit harten Nucleophilen verlaufen demnach sowohl unter kinetischer als auch thermodynamischer Kontrolle am Stickstoffatom. Da solche Kationen jedoch keine Modelle für die im Experiment durch O-Alkylierung des Carbonylsauerstoffs erzeugten Alkoxypropenyliumsalze sind, soll hier nicht weiter auf sie

eingegangen werden.

Von Interesse dagegen sind die Isomeren, die durch Protonierung des Carbonylsauerstoff in 11-16 zustande kommen; dabei ist zu beachten, daß N-Formyliminokohlensäure 15 und N-Carboxyl-imidsäure 16 die gleichen Kationen liefern. Wiederum fanden hier allgemein Strukturen mit intramolekularen Wasserstoffbrücken keine Berücksichtigung. Die geometrieoptimierten Strukturen der so erhaltenen Kationen sind zusammen mit ausgewählten Strukturparametern in Abb.3 gezeigt (mit a bezeichnet); die zugehörigen Energien finden sich in Tab.4.

	E _{tot.} (a.u.)	E _{rel} (kcal/mol)	Punktgruppe	Lit.
<u>1/a</u>	-132.01960	0.0	D _{2d}	11,12
<u>1/b</u>		41.8	C _{2v}	
<u>18a</u>	-205.92937	0.0	C _s	101
<u>18b</u>		15.9	C _s	
<u>19a</u>	-280.39202	0.0	C ₂	135
<u>19b</u>		4.1	C _{2v}	
<u>20a</u>	-280.39046	0.0	C _s	26
<u>20b</u>		2.6	C _s	
<u>21a</u>	-354.86508	-5.9	C _s	26
<u>21b</u>		0.0	C ₁	
<u>22a</u>	-429.33581	-8.8	C _{2v}	26
<u>22b</u>		0.0	C ₂	

Tab.4: Energien und Punktgruppen von 17-22 (ab-initio 3-21



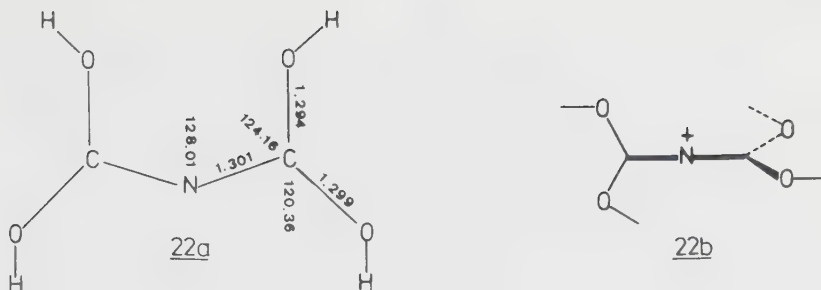


Abb.3: Geometrieoptimierte ab-initio-Strukturen (3-21 G/3-21 G) der Kationen 17-22

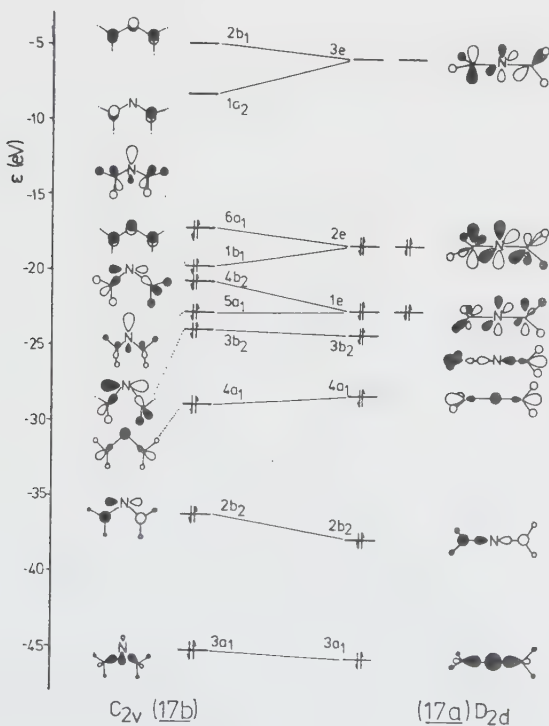


Abb.4: MO-Korrelationsdiagramm von 17b und 17a (MNDO-Daten)

Um diese Ergebnisse plausibel machen zu können, ist ein grundlegendes Verständnis der elektronischen Eigenschaften des 2-Azaalleniumsystems 17 notwendig; diese sollen hier noch einmal kurz erläutert werden.

In Abb.3 sind die für das $\text{H}_2\text{CNCH}_2^+$ -Kation relevanten Formen, das 2-Azaallenium-ion 17a und das 2-Azaallyl-ion 17b gezeigt. Das Allyl-Kation 17b besitzt eine relative Energie von ca. 42 kcal/mol (bezogen auf 17a) und geht ohne Barriere in das globale Minimum 17a über; es wurde mittels Symmetriestriktion (C_s) berechnet. In Abb.4 ist das MO-Korrelationsdiagramm (aus MNDO-Berechnungen) für beide Formen gezeigt, das von E.U.Würthwein erstellt wurde und Lit. ¹² entnommen ist. Die Bevorzugung der linearen Allenform 17a wird hauptsächlich auf die Absenkung der Orbitalenergien von $4b_2$ ($1e$) und $2b_2$ in 17a gegenüber 17b zurückgeführt. Wie ersichtlich ist, besitzt 17a ein zweifach entartetes LUMO ($3e$), das aus zwei orthogonalen, antibindenden π -Orbitalen besteht; das LUMO ($1a_2$) von 17b ist seinem Charakter nach ein nichtbindendes Allylorbital. Dieses liegt gegenüber dem von 17a energetisch deutlich abgesenkt. Führt man nun z.B. in 1-Stellung einen Alkoxysubstituenten ein, so fungiert das Sauerstoffatom als π -Donor, das 2-Azapropenylum-Fragment als π -Akzeptor. Auf Grund der LUMO-Energien ist mit einer besseren Wechselwirkung beim Vorliegen einer 2-Azaallylium-Struktur zu rechnen. Die Allylform wird so relativ zur Allenform stabilisiert. Dieser Trend wird sich bei Einführung weiterer Alkoxy-Gruppen fortsetzen und verstärken und die 2-Azaallylform zunehmend favorisieren.

Eine erste Bestätigung dieser These kann man aus den berechneten Grundzustandsstrukturen erhalten (OH als Modell für OR; s. Abb.3 und Tab.4). Für die 1-Hydroxy-, 1,2- und 1,1-Dihydroxy-Kationen 18a, 19a und 20a werden nahezu perfekte allenische Anordnungen gefunden; Abweichungen von der Idealgeometrie erklären sich aus dem Substitutionsmuster (D_{2d} -Symmetrie nicht möglich). Die Einführung einer nächsten OH-Gruppe in 19a oder 20a bewirkt die komplette Bevorzugung der planaren allylischen Anordnung wie die Geometrien von 21a und 22a demonstrieren.

Für die Kationen 17-22 wurden weitere Strukturen berechnet, wobei bei fixiertem CNC-Bindungswinkel die Geometrien der Anordnungen optimiert wurden. Eine graphische Darstellung der so erhaltenen relativen Energien gegen den CNC-Winkel ist in Abb.5 gegeben (den allenischen Strukturen 17a-20a, 21b, 22b ist $E_{rel}=0$ kcal/mol zugeordnet). Die Kurven von 19 und 20 zeigen lokale Energieminima, die durch kleine Barrieren (kleiner 1 kcal/mol) separiert sind; die zugehörigen Strukturen 19b und 20b sind in Abb.3 schematisiert abgebildet.

Vergleicht man den Kurvenverlauf von 17-20, so ist die zunehmende Verflachung mit steigender OH-Substituentenzahl auffallend, wobei dieser Effekt am stärksten bei 1,1-Disubstitution ausgeprägt ist. Diese Beobachtung ist ein weiteres Indiz für die relative Stabilisierung der 2-Azaallyl-Struktur gegenüber der 2-Azaallenium-Form bei Einführung von π -Donorgruppen. Die Kurvengestalten lassen Rückschlüsse auf das dynamische Verhalten der Kationen 17-20 bezüglich des

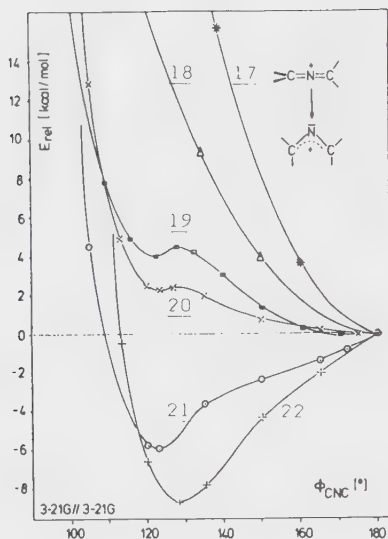
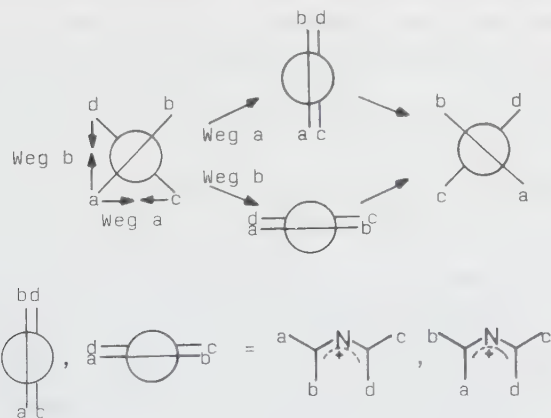


Abb.5: Relative Energien (3-21 G/3-21 G) von 17-22 in Abhängigkeit vom CNC-Bindungswinkel

CNC-Gerüsten zu. Demnach kann man im 2-Azaalleniumion 17a mit geringem Energieaufwand schon große Strukturdeformationen erreichen; mit 5 kcal/mol wird beispielsweise eine Verengung des CNC-Bindungswinkels von 180° in 17a auf 155° ausgelöst. Simultan dazu ergibt sich eine konrotatorische Drehung der Methylengruppen. Für OH-substituierte Derivate von 17a ist eine beträchtlich höhere Strukturflexibilität zu erwarten. Mit dem gleichen Energieaufwand sind die Ionen 18a, 19a und 20a noch wesentlich stärker zu deformieren; sie ergeben Strukturen mit CNC-Bindungswinkeln von ca. 145° (18a) bzw. ca. 120° (19a, 20a). Die Allylsysteme 21, 22 ihrerseits lassen - wie die Kurven demonstrieren - eine ähnliche

Flexibilität erkennen.

Eine experimentelle Überprüfung dieser theoretischen Ergebnisse ist wünschenswert und soll nach folgendem Prinzip durchgeführt werden. 2-Azaalleniumsalze müssen aus topologischen Gründen - wie die analogen Allene - bei entsprechender Substitution chirale Kationen ausbilden. Diese Forderung ist bei Anwesenheit von vier unterschiedlichen Resten auf jeden Fall erfüllt; im gezeigten Schema 2 werden diese durch die kleinen Buchstaben a,b,c und d symbolisiert. Bei einem Racemisierungsprozeß solcher chiraler Kationen wird den Rechenergebnissen zu Folge als energetisch günstigster Übergangszustand (17,18) bzw. Zwischenstufe (19,20) ein planares, achirales 2-Azaallyl-Kation fungieren; dieser Automerisierungsprozeß ist in Schema 2 gezeigt, wobei als stereochemische Darstellungsweise Newman-Projektionen gewählt wurden.



Schema 2

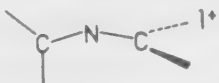
Die für die Grundzustandsstrukturen 17a-20a ermittelten Übergangszustände 17b-20b sind in Abb.3 in der rechten Blatt-

hälfte schematisiert angegeben. Die Unterschiede in der relativen Energie der jeweiligen Paare geben dann in etwa die berechnete Aktivierungsbarriere für die Racemisierung an.

Die Frage nach der Grundzustandsstruktur sollte sich experimentell (in Lösung) durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Messungen klären lassen. Hierzu sind geeignete Verbindungen nötig, deren Substitutionsmuster so gewählt werden muß, daß allenartige Anordnungen chiral, allylartige Formen achiral sind. Um diese beiden Strukturen dann spektroskopisch unterscheiden zu können, benötigt man noch eine Sonde für Chiralität, also prochirale Gruppen (z.B. iso-Propylreste) im Kation. Durch die Diasterotopie der Methylgruppen sind dann chirale und somit allenartige Strukturen eindeutig nachzuweisen³³. Ausgehend davon ist es auch weiterhin möglich, Enantiomerisierungsprozesse bzw. deren Aktivierungsbarrieren festzustellen und die so erhaltenen experimentellen Werte mit den berechneten Daten zu vergleichen³¹. Solche Substitutionsmuster konnten in Derivaten, die zu 19,20 und 21 korrespondieren, verwirklicht werden. Auf die in diesem Zusammenhang erfolgten NMR-Messungen und ihren Ergebnissen wird im folgenden Text eingegangen.

Es sei noch einmal darauf hingewiesen, daß die präsentierten Rechenergebnisse Gasphasendaten darstellen. Einflüsse auf die Struktur der Kationen, wie sie z.B. von Lösungsmitteln und Anionen (in Lösung) bzw. Kristallkräften (im Festkörper) ausgeübt werden, sind dabei nicht berücksichtigt. Ebenso sind in den isolierten Salzen - im Gegensatz zu 17-22 - noch

Alkyl- bzw. Arylreste am CNC⁺-Gerüst vorhanden. Diese bewirken auf Grund von hyperkonjugativen bzw. konjugativen Phänomenen eine Destabilisierung der 2-Azaallenium-Form zu Gunsten der Allylanordnung ^{12,16}. Wenn auch die energetischen Effekte dieser Gruppen wesentlich weniger stark ausgeprägt sind als die von den OH-Resten ausgeübten, sollten diese Faktoren wegen der Strukturflexibilität Grundzustandsstrukturen in substituierten Derivaten von 17-20 ermöglichen, die sich von den in Abb.3 gezeigten Konformationen durch einen stärkeren allylischen Charakter (kleinere CNC-Bindungswinkel, Diederwinkel = 90°) auszeichnen. Eine solche Atom-Anordnung ist hier schematisiert gezeigt.



Raumerfüllende Gruppen am CNC-Gerüst wie tert.-Butylreste sollten auf Grund von sterischen Wechselwirkungen mit den dazu in 3-Stellung befindlichen Substituenten einen entgegengesetzten Effekt zeigen und eher allenische Strukturen begünstigen.

Abschließend sei noch angemerkt, daß in 2-Azaallenium-Kationen dem N-Atom formal die positive Ladung zugeschrieben wird. Die berechneten Ladungsverteilungen zeigen jedoch, daß hier stets kleine negative Überschußladungen zu finden sind; die positive Gesamtladung übernehmen weitgehend die Kohlenstoffatome des CNC-Gerüsts und die Wasserstoffatome.

C. Allgemeiner Teil

Vorbemerkung

Die systematische Bezeichnung von Verbindungen ist eng mit der genauen Kenntnis der Struktur verbunden. Umgekehrt impliziert die Nomenklatur oft eine Struktur bzw. einen Strukturtyp für ein ganzes Molekül oder einen Teil dessen.

Ein "2-Azaalleniumsalz" soll demnach ein Kation mit weitgehend der gleichen geometrischen Anordnung besitzen, wie sie von Allenen her bekannt ist. Ein "2-Azallyliumsalz" beansprucht eine Kationenstruktur, die analog zu der in Allylkationen gefundenen Atomanordnung ist. Im folgenden Text werden u.a. Teilchen beschrieben, deren klare Einordnung in eine dieser beiden Kategorien nicht möglich ist. Sie zeigen sowohl Merkmale der einen sowie der anderen Form, wobei keine Anordnung dominiert. Um solche Verbindungen eindeutig als Mischformen abzugrenzen, sollen diese mit der Nomenklatur "2-Azapropenylium-" bzw. "Dimethylenammonium-Salze" versehen und gekennzeichnet werden.

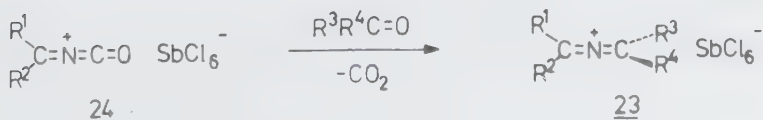
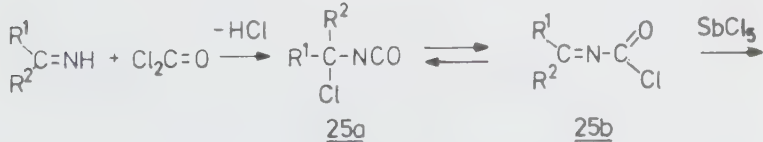
C.1. 2-Azaalleniumsalze

2-Azaalleniumsalze 23 waren zu Beginn dieser Arbeit nur durch eine eng beschränkte Anzahl von Umsetzungen zugänglich, die Substituenten waren auf Arylreste beschränkt (s. hierzu Lit. ^{10,34}); Verbindungen 23 wurden als Zwischenstufen bei unterschiedlichsten Reaktionen diskutiert (s. hierzu Lit. ¹⁶). Ihre Gasphasenchemie war Inhalt einiger theoretischer ^{11,12} und experimenteller ^{35,36} Untersuchungen. Übergangsmetall-Komplexe mit 2-Azaallenium-Liganden sind be-

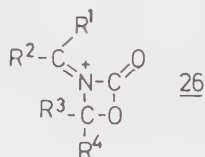
schrieben ³⁷.

Mittlerweile sind die Salze 23 durch eine Vielzahl von Synthesen mit einer relativ breiten Palette von Substituenten zugänglich. Eine bislang unveröffentlichte - in unserem Arbeitskreis entwickelte - Methode zur Darstellung von Aryl- und tert.-Butyl-substituierten Derivaten von 23 besteht in der selektiven Abspaltung der Alkoxygruppe aus entsprechenden N-Alkoxymethyl-methylenaminen mittels Acyliumsalzen ³⁸. Diese Verfahren steht in enger Verwandtschaft zu der von Würthwein vorgestellten Acylspaltung von Hydrobenzamidin ¹⁰ zu 23.

Jochims und Mitarbeiter ³⁴ gelang 1984 auf originelle Weise die Synthese von Derivaten von 23 durch Umsetzung von 1-Oxo-3-aza-butatrienium-Salzen 24 mit Aldehyden und Ketonen; die Reaktion verläuft in Analogie zu der von Staudinger beschriebenen Umsetzung von neutralen Isocyanaten mit Carbonylverbindungen unter CO₂-Entwicklung ³⁹. Die Heterokumulene 24 werden durch Chlorid-Abstraktion mittels Lewis-Säure (SbCl₅) aus Chlormethylisocyanaten 25a (bzw. im Gleichgewicht dazu befindlichen N-Chlorcarbonyl-methylenaminen 25b) erzeugt, die ihrerseits aus den entsprechenden Iminen und Phosgen zugänglich sind ⁴⁰.



Die Bildung von 23 verläuft vermutlich über einen Wittig-analogen Mechanismus; als Zwischenstufe wird ein Oxazetidinium-Salz 26 vorgeschlagen.



Angeregt durch diese und den von Staudinger gefundenen Ergebnisse haben wir Umsetzungen von äquimolaren Mengen an käuflichem Chlorcarbonylisocyanat 27⁴², Antimonpentachlorid und zwei Äquivalenten Carbonylverbindung vorgenommen. Diese Komponenten werden bei tiefen Temperaturen gemischt und dann nach den in Tab.5 angegebenen Bedingungen zur Reaktion gebracht.

	R ¹	R ²	Reaktionsbed.	Ausb.	Schmp. (°C)	IR(C=N=C; cm ⁻¹)
<u>23a</u>	Ph	Ph	CH ₂ Cl ₂ , 40h, RT	75%	209-211 Zers. 185-189 ³⁴	1865 (CH ₂ Cl ₂)
<u>23b</u>	Ph	H	CH ₂ Cl ₂ , 40h, RT	59%	190 Zers. 201-202 ¹⁰	1910 (CHBr ₃)
<u>23c</u>	Ad		CHCl ₃ , 12h, Rück- fluß	28%	269	1935 (CHBr ₃)

Ad=

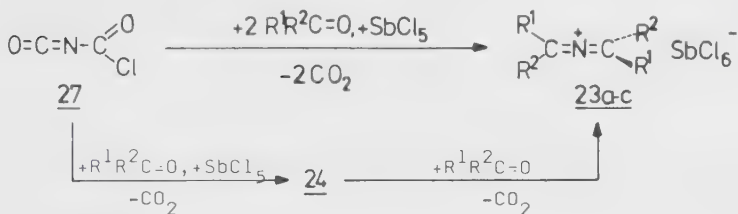


Tab.5: Reaktionsbedingungen, Ausbeuten, Schmelzpunkte und IR-Daten von 23a-c

Der Reaktionverlauf wird IR-spektroskopisch (kompensierte Lösungsmittel-Spektren) bzw. zusätzlich ¹H-NMR-spektrosko-

pisch (Umsetzungen mit Estern) verfolgt.

Benzophenon und Benzaldehyd reagieren auf diese Weise glatt zu den bereits bekannten 2-Azaallenium-hexachloroantimonaten 23a,b; entweichendes CO_2 kann qualitativ mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung als BaCO_3 -Niederschlag nachgewiesen werden.

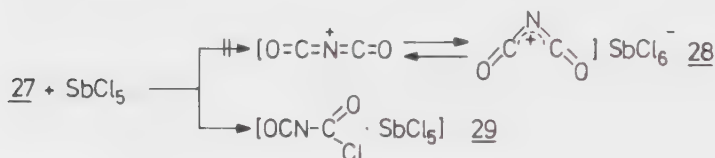


Analoge Umsetzung von Di-tert.-butylketon, Pivalinaldehyd und Adamantanon liefert in allen Fällen dunkle, undurchsichtige Suspensionen; aus den Ansätzen mit den tert.-Butylverbindungen können keine definierten Substanzen isoliert werden. Vermutlich sind diese gänzlich durch das stark chlorierend wirkende SbCl_5 zersetzt worden.

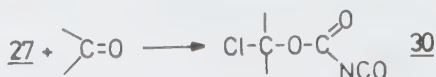
Dagegen kann aus Adamantanon die in gängigen organischen Lösungsmitteln äußerst schwer lösliche Verbindung 23c nach Aufarbeitung (s. exp. Teil) und Umkristallisieren aus siedendem Acetonitril oder Nitromethan in Form farbloser Kristalle erhalten werden. In 23c findet sich das erste alicyclisch substituierte 2-Azaallenium-Kation wieder; dieses ist isoelktronisch zu dem von Wynberg et al.⁴³ synthetisierten Bis(adamantyliden)methan. Das System 27/ SbCl_5 fungiert also in gewissen Fällen als " $=\text{N}^+=$ "-Synthon, da nur das N-Atom von 27 im Produkt verbleibt.

Ethylbenzoat und -acetat erwiesen sich selbst unter drasti-

schen Bedingungen (5d Kochen unter Rückfluß) als völlig inert; dieser Befund deckt sich mit Ergebnissen von Jochims⁴⁴, der ebenfalls keine Reaktion von Carbonsäure- und Kohlensäureestern und 24 nachweisen konnte.



Bei Mischung äquimolarer Mengen an 27 und SbCl_5 bei -60°C (je 6mmol in 4 ml CDCl_3) und anschließender ^{13}C -NMR-Messung (-60°C , 25.15 MHz) erhält man wie bei reinem 27 (27: 141.54 (CO), 130.20 (NCO) ppm) zwei Signale; sie liegen bei 150.34 (C=O) und 130.44 (NCO) ppm. Eine Dissoziation zu einem Salz 28 ist so auf Grund der Signalzahl auszuschließen (vgl. hierzu Lit.⁴⁵). Vielmehr liegt nahe, daß 27 und SbCl_5 einen Komplex 29 unbekannter Natur bilden; wegen der Tieffeldverschiebung des CO-Signals in 29 gegenüber 27 ist Koordination der Lewis-Säure am Chlorcarbonyl-Teil anzunehmen, wodurch Aktivierung erfolgt. Als Bildungsweise für 23a-c nehmen wir im ersten Reaktionsschritt aus 27, SbCl_5 und einem mol Carbonylverbindung Bildung eines zu 24 analogen Heterokumulens unter CO_2 -Abspaltung an; dieses reagiert dann mit dem zweiten mol Carbonylverbindung - wie gezeigt - zu 23a-c ab. Die Aktivierung von 27 durch SbCl_5 ist dabei vermutlich entscheidend für den Reaktionsablauf, da reines 27 mit Carbonylverbindungen zu α -Chloralkylisocyanocarbonaten 30 reagiert.



Ein Kristall von 23c wurde von Prof. H.P.Beck und Dipl.-Chem. C.Strobel (Universität Erlangen) röntgenographisch untersucht. 23c kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$. Pro Elementarzelle sind vier Formeleinheiten enthalten ⁴⁶.

$a=15.788\text{\AA}$

$b=20.282\text{\AA}$

$c=7.938\text{\AA}$

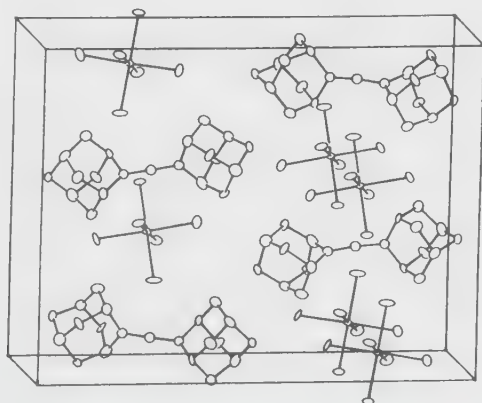
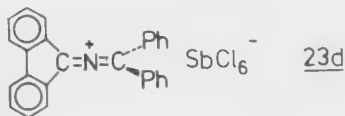


Abb.6: ORTEP-Zeichnung der Elementarzelle von 23c, Aufsicht auf (001). Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 10%. Die Kristalle sind vor allem im Hinblick auf die Rotation um die $C=N^+-C$ -Achse des Kations fehlgeordnet.

Abb.6 zeigt den Ortep-Plot einer Elementarzelle von 23c. Der Grund für den hohen R-Wert von 0.092 ist die große Fehlord-

nung im Kation-Teil; solche Erscheinungen werden auch bei anderen hochsymmetrischen Molekülen beobachtet ⁴⁷. Die gemessenen Bindungslängen (C=N: 130, 135±9 pm; C-C in Adamantylidenresten: 147-157 pm) und der CNC-Bindungswinkel von 165±10° sind für eine präzise Konformationsanalyse zu ungenau; aus Abb.6 ist jedoch deutlich der allenartige Bau von 23c mit den zueinander orthogonal stehenden Adamantyliden-Gruppen erkennbar.



Die für das Fluorenylidene-Derivat 23d ermittelten Strukturdaten zeigen im C=N=C-Teil mit dem für 23c gefundenen Werten (CNC-Winkel: 163°, Diederwinkel zw. Methylenheiten: 85°) ¹². Die von der idealen Allengeometrie nur wenig abweichenden Kationen-Strukturen in 23c,d sind möglicherweise im Zusammenhang mit der auf rechnerischem Weg festgestellten Strukturflexibilität (vgl. Kap. B.3.) zu sehen; Packungseffekte im Kristall mögen Grund für die Abwinkelungen sein. Der allenartige Bau von 23 spiegelt sich auch in den IR-Absorptionen für die asymmetrischen C=N=C-Valenzschwingung (s. Tab.5) wieder. Sie liegen bei ca. 30-40 cm⁻¹ niedrigeren Wellenzahlen als die C=C=C-Valenzschwingungen der entsprechenden Allene.

	ν_{as} (C=C=C)	Lit.
Ph ₂ C=C=CPh ₂	1920 (Raman)	48
PhHC=C=CPhH	1947 (IR)	48
AdC=C=CAd	1970 (IR)	43

Allene besitzen hohe Isomersierungsbarrieren (ca. 45 kcal/mol^{2a}). Bis jetzt ist es - trotz intensiver Bemühungen - noch nicht gelungen, entsprechende Werte an 23 zu bestimmen.

C.2. 1-Alkoxy-2-azapropenyliumsalze und Vorstufen

Für das systematische Studium der Substituenteneinflüsse von Alkoxygruppen auf die Geometrie und das dynamische Verhalten von Kationen mit $C=N^+=C$ -Gerüst benötigt man als einfachste, mono-alkoxysubstituierte Derivate die 1-Alkoxy-2-azapropenyliums Salze. Zwei derartige Kationen konnten von uns erstmals durch regioselektive O-Alkylierung von N-Acyliminen mit Triäthylloxonium-Salz hergestellt und spektroskopisch charakterisiert werden^{18,19}. Ob sich dieser Weg zu einem breiten, einfachen Syntheseprinzip ausweiten läßt, soll im folgenden überprüft werden, wobei N-Acylimine möglichst unterschiedlicher Substitution als Edukte zum Einsatz kommen sollen. Geeignete Substitutionsmuster (zwei verschiedene Reste am C=N-Teil) in den N-Acyliminen sollte es in den daraus resultierenden 1-Alkoxy-2-azapropenyliums Salzen dann ermöglichen, zwischen chiralen oder achiralen, d.h. (allen- oder allylar- tigem) Bau der Kationen mittels NMR-Spektroskopie zu entscheiden. Dazu müssen zusätzlich prochirale Gruppen eingeführt werden, die als Sonden für diastereotopie Umgebung dienen können.

Da N-Acylimine, die diesen Forderungen genügen, noch nicht in der Literatur beschrieben, bzw. schwer zugänglich sind, muß für diese erst ein möglichst allgemeines Synthesekonzept entwickelt werden.

C.2.1 N-Acylimine

C.2.1.1. Literaturbefunde

N-Methylencarboxamide (N-Acylimine, N-Methylencarbonsäurea-

mide) 35 zeichnen sich durch die Atomsequenz $\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{O}$ aus. Erste stabile arylsubstituierte Derivate dieser Substanzklasse konnten 1921 von Daniloﬀ und Reddelien ⁴⁹ durch Acylierung von Diarylmethaniminen mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin hergestellt werden. Erst 1982 gelang es Ripoll et al. ⁵⁰ den Grundkörper dieser Verbindungen, das extrem reaktive N-Methylenformamid 11, mittels Blitzvakuum-Thermolyse durch eine Retro-Diels-Alder-Reaktion zu erzeugen und zu charakterisieren.

Hiermit sind grundsätzlich schon die wichtigsten Synthesemethoden von N-Acyliminen 35 genannt. Durch thermolytische (weniger durch photochemische) Spaltungsverfahren lassen sich aus einer erstaunlich großen Anzahl von Vorstufen N-Acylimine 35 jeden Substitutionsgrad erzeugen (s. hierzu Lit. ⁵⁰); diese Methoden finden häufig Anwendung bei der Herstellung der besonders reaktiven Derivate mit $\text{H}_2\text{C}=\text{N}$ - und $\text{PhHC}=\text{N}$ -Einheiten. Für Darstellungen im Gramm-Maßstab sind diese Verfahren jedoch denkbar ungeeignet.

Sehr gut geeignet dagegen ist hierzu die Acylierung von N-H-Iminen, wie sie von Daniloﬀ et al. ⁴⁹ durchgeführt wurde und von Banfield et al. ⁵¹ auf eine große Anzahl von Diarylmethylen-Derivate von 35 ausgedehnt wurde. Als Beschränkung kann hier nur die Verfügbarkeit der Imine gelten.

Weitere, weniger gebräuchliche Synthesemethoden finden sich in Lit. ¹⁸.

Es sei angemerkt, daß N-Acylimine mit Resten, die α -ständige Protonen zum Iminokohlenstoff besitzen, nicht beständig sind; sie isomerisieren zu N-Acyl-Enamiden, was als N-Acyl-

min - N-Acyl-Enamid-Tautomerie bekannt ist (s. hierzu Lit. ⁵²).

Auf Grund des schon angesprochenen Heterobutadien-Charakters der N-Acylimine 35 können diese analog zu Butadien als 4π -Komponenten gegenüber Alkenen in Cycloadditions-Reaktionen reagieren ⁵³. Wesentlich ausgeprägter ist jedoch die Funktion als Dienophil, wobei Addition des Diens immer an der C=N-Bindung des C=N-C=O-Gerüsts erfolgt (s. hierzu Lit. ⁵⁰); dieses Reaktionsverhalten wird oft als entscheidender Schritt bei Alkaloidtotalsynthesen genutzt ^{54,55}.

Elektronenarme N-Acylimine ⁵⁶⁻⁵⁸, welche mit C-Nucleophilen wie Enamiden unter Angriff am Iminokohlenstoff reagieren, finden mit sehr gutem Erfolg Verwendung in diastereo- und enantioselektiven Synthesen ⁵⁹.

Weiter Literaturstellen zu den oben angesprochenen Themenkreisen finden sich in den umfassenden Übersichtsartikeln von H.E.Zaugg ⁶⁰, in denen auch ausführlich über die Rolle von N-Acyliminen bzw. ihrer protonierten Formen als α -Amidoalkylierungsreagens eingegangen wird.

Photochemische Reaktionen von N-Acyliminen 35 sind ebenfalls Inhalt zahlreicher Publikationen (s. hierzu Lit. ⁶¹).

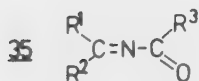
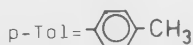
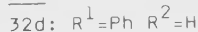
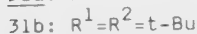
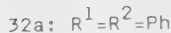
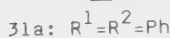
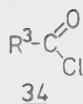
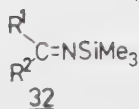
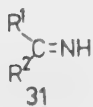
C.2.1.2. Synthese der N-Acylimine

Schon während der Diplomarbeit ¹⁸ gelang die Darstellung und spektroskopische Charakterisierung der Diphenylmethylen-carbonsäureamide 35aa,af und ag. Sie wurden in enge Anlehnung an die von Banfield et al. ⁵¹ veröffentlichte Methode durch Umsetzung von äquimolaren Mengen des leicht zugänglichen

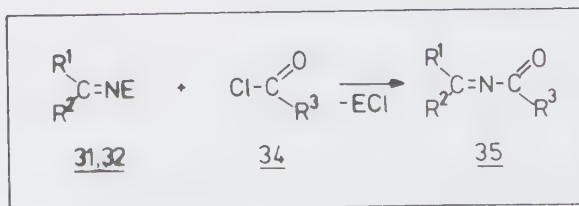
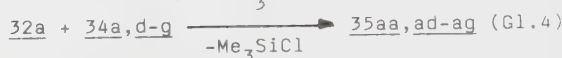
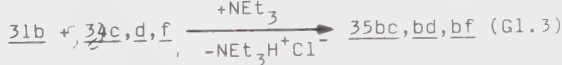
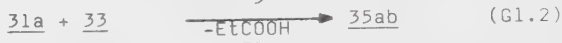
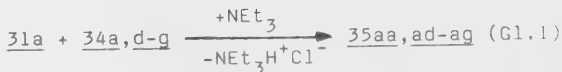
Diphenylmethylenamin 31a⁶² und den entsprechenden Acylchloriden 34a,f,g hergestellt; Triethylamin dient dabei als Hilfsbase (Gl.1). Nach Absaugen und Waschen des $\text{HNEt}_3^+\text{Cl}^-$ -Niederschlages und Entfernen des Lösungsmittels erfolgt die Reinigung der Rohprodukte via Destillation oder Kristallisation. Auf diese Art werden zwei weitere Derivate dargestellt: während das Pivaloylderivat 35ad so problemlos zugänglich ist, treten bei der Reinigung des Vinylsubstituierten N-Acylimins 35ae unüberwindliche Schwierigkeiten auf. Nach Hochvakuum-Kurzwegdestillation ($97-105^\circ\text{C}/0.03$ Torr) beträgt die Ausbeute noch 68%; bei der anschließend aus hoher Verdünnung erfolgenden Kristallisation aus warmen Petrolether geht sie auf 25% zurück. Bei niedrigeren Konzentrationen bzw. Einengen der Mutterlauge entsteht stets eine gelbe ölige Phase, die eine Isolierung von weiterem Produkt und somit Ausbeuteerhöhung verhindert. 35ae ist selbst in kristallinem Zustand sehr empfindlich und kann unverändert nur längere Zeit bei -20°C unter N_2 -Atmosphäre gelagert werden.

Zu spektroskopischen Zwecken wurde Propionylverbindung 35ab aus 31a und Propionsäureanhydrid 33 (Gl.2) hergestellt ; die verwendete Literaturvorschrift⁵¹ läßt sich gut reproduzieren.

In Di-tert.-butylmethylenamin (Di-tert.-butylketimin) 31b findet sich ein weiteres problemlos zugängliches N-H-Imin; es ist durch Addition von tert.-Butyllithium an Trimethylacetonitril und anschließender Methanolyse in 87%-iger Ausbeute erhältlich⁶³. Reaktion von 31b mit den Acylchloriden



	R^1	R^2	R^3
<u>35aa</u>	Ph	Ph	Me
<u>35ab</u>	Ph	Ph	Et
<u>35ad</u>	Ph	Ph	t-Bu
<u>35ae</u>	Ph	Ph	Vinyl
<u>35af</u>	Ph	Ph	Ph
<u>35ag</u>	Ph	Ph	p-Tol
<u>35ba</u>	t-Bu	t-Bu	Me
<u>35bd</u>	t-Bu	t-Bu	t-Bu
<u>35bf</u>	t-Bu	t-Bu	Ph
<u>35cc</u>	Ph	t-Bu	i-Pr
<u>35cd</u>	Ph	t-Bu	t-Bu
<u>35cf</u>	Ph	t-Bu	Ph
<u>35da</u>	Ph	H	Me
<u>35dd</u>	Ph	H	t-Bu
<u>35df</u>	Ph	H	Ph
<u>35dg</u>	Ph	H	p-Tol



Rubrik A				Rubrik B				Methode			Lit.
Prod.	Edukte	Reakt. bed.	Sdp. (°C/ Torr)	Ausb.	Lit.	Edukte	Reakt. bed.	Sdp. (°C/ Torr)	Ausb.	Schmp. (°C)	
35aa	31a, 34a	Toluol, 5h Rückfluß	Schmp. (°C) 43.5-44.5 (n-Pentan)	75%	18	32a, 34a	Chloroform 3h Rückfluß	42-43 (n-Pentan)	75%	44-45 (Pet- rolether) 78-79.5 (c-Hexan)	51
35ab	31a, 34b's	Lit. 51	71-75 (n-Hexan)	70%	20						51
35ad	31a, 34d	n-Hexan 20h, RT	74 (n-Hexan)	71%		32a, 34d	Chloroform 3h Rückfluß	67-68 (n-Hexan)	78%		71%
35ae	31a, 34e	Toluol, 3h Rückfluß	50-51 (Pet- rolether)	25%		32a, 34e	Chloroform 3h Rückfluß	47-48 (Pet- rolether)	19%		
35af	31a, 34f	Toluol, 3h RT	122 (Nitro- methan)	74%	18	32a, 34f	Chloroform 3h Rückfluß	121-122 (Nitromet.)	74%		51
35ag	31a, 34g	Toluol, 3h RT	154 (Nitro- methan)	64%	18	32a, 34g	Chloroform 3h Rückfluß	156-157 (Nitromet.)	80%	117-118 (Ligroin) 152 (Ethanol)	72
35ba	31b, 34a	n-Hexan, 14h RT	44-45/0.1	61%							
35bd	31b, 34d	Toluol, 14h RT	57-58/0.1	69%							
35bf	31b, 34f	Toluol, 14h RT	72-73 (Pentan)	67%							
35cc						32c, 34c	Chloroform 3h RT	62-64/0.01	81%		
35cd						32c, 34d	Chloroform 3h RT	80 (n-Hexan)	71%		
35cf						32c, 34f	Chloroform 3h RT	97-98 (n-Hexan)	77%		
35da						32d, 34a	Chloroform 2h 0°C	42/0.02	57%		
35dd						32d, 34d	Chloroform 3h Rückfluß	31 (n-Hexan)	79%		73
35df						32d, 34f	Chloroform 3h Rückfluß	116/0.02	77%	-	95%
35dg						32d, 34g	Chloroform 3h Rückfluß	137/0.05	76%	-	72

Tab. 6: Reaktionsbedingungen, Ausbeuten, Schmelz- und Siedepunkte von 35

Rubrik A: Produkte 35 hergestellt aus Iminen 31; Rubrik B: Produkte 35 hergestellt aus N-Sylliminen 32

Rubrik C: Literaturdaten

34c,d,f (Gl.3) in Analogie zu den oben geschilderten Umsetzungen machen die bisher unbekannten, am Imino-C aliphatisch substituierten N-Acyylimine 35ba,bd,bf auf einfache Weise in guten Ausbeuten (61-69%, gereinigtes Produkt) zugänglich.

In Tab.6, Rubrik A sind Reaktionsbedingungen, Schmelz- und Siedepunkte sowie Ausbeuten der so hergestellten Verbindungen zusammengefaßt. Zur Bezeichnung der Substanzen sei angemerkt, daß der erste kleine Buchstabe nach der für N-Acyylimine stehende 35 die Substitution am Iminokohlenstoff, der zweite die Substitution am Carbonylkohlenstoff wiedergibt.

Wie ein Studium der Literatur ergab, reagieren Verbindungen mit $=N-SiMe_3$ -Einheiten mit Acylhalogeniden und deren Derivaten bei milden Bedingungen unter Abspaltung der Trimethylsilyl-Gruppe und Knüpfung einer neuen C-N-Bindung. Auf diese wurden aus N-silylierten Aziden, Phosphonimininen⁶⁴ und Carbodiimiden⁶⁵ die entsprechenden N-Acylverbindungen erzeugt. Aus substituierten N-Silyliminen und Imidoylechloriden sind 1,3-Diazabutadiene leicht zugänglich⁶⁶. Dagegen reagieren N-Silyketenimine mit Säurechloriden unter C-(2)-Acylierung⁶⁷.

Angeregt durch diese Ergebnisse versuchten wir die Darstellung von N-Acyyliminen 35 durch Umsetzung von Acylchloriden 34 und den vergleichsweise einfach zugänglichen N-Silyliminen zu bewerkstelligen; letztere sind durch Reaktion von Carbonylverbindungen mit Alkalidisilazanen⁶⁸, Addition von Metallalkylen bzw. -arylen an Nitrile und anschließendem Abfangen mit Me_3SiCl ^{69,70}, sowie durch eine Wittig-analoge Umsetzung von N-Silyl-Phosphonimininen mit elektronenarmen

Aldehyden und Ketonen erhältlich ⁶⁵.

N-Trimethylsilyl-diphenylmethylenamin 32a ⁶⁸ sollte mit den Acylchloriden 34a,d-g die bereits hergestellten N-Acylimine 35a,d-g liefern und so eine einfache und schnelle Überprüfung dieses Synthesekonzepts zulassen.

Tatsächlich reagiert die Silylverbindung 32a mit den genannten Acylchloriden nach Mischen bei 0°C und anschließendem Erhitzen unter Rückfluß (3h/CHCl₃) zu den gewünschten Produkten 35a,d-g. Der Reaktionsverlauf läßt sich leicht IR-spektroskopisch verfolgen. Die Aufarbeitung gestaltet sich denkbar einfach; das als einziges Nebenprodukt entstehende Trimethylsilylchlorid (Sdp. 57°C; Gl.4) wird nach beendeter Umsetzung zusammen mit dem Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der so erhaltene Rückstand durch Kristallisation bzw. fraktionierte Destillation gereinigt. Die entsprechenden Carbonsäureester, die gegenüber ihren Chloriden desaktiviert sind, konnten mit 32a nicht zur Reaktion gebracht werden.

Die Umsetzung läßt sich problemlos auf das aus Trimethylacetoneitril, Phenyllithium und Me₃SiCl hergestellte N-Silylimin 32c (Sdp. 54-55°C/0.03 Torr) übertragen; 32c reagiert nach obigem Muster mit den Acylchloriden 34c,d,f unter milden Bedingungen (CHCl₃, 3h, RT) zu den bisher nicht beschriebenen N-Acyliminen 35c,d,f (Gl.5).

N-Silylbenzaldimin-Derivat 32d ist im Gegensatz zum nicht isolierbaren, instabilen Benzaldimin in einem Eintopfverfahren aus 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan, n-Buthyllithium und Benzaldehyd problemlos, schnell und in hohen Ausbeuten (89%, Sdp. 45°C/0.15 Torr) herzustellen ⁷¹. Bei Einhaltung der

gleichen Reaktionsbedingungen wie bei 32a entstehen aus 32d und 34d,f,g und 34a (CHCl_3 , 2h, 0°C) die extrem reaktiven N-Acylbenzalimine 35da-dg in guten Ausbeuten (57-79%, Gl.6); sie sind höchst empfindlich gegen Wasser- und Säurespuren. In gereinigter Form sind sie jedoch stabil und lagerbar (unter N_2 -Atmosphäre).

N-Aroylbenzalimine wurden schon auf pyrolytischem Wege im mg-Maßstab ^{72,73} erzeugt; dennoch sind kaum spektroskopische Daten sowie Versuche zur Reindarstellung beschrieben.

Wegen der ähnlichen Siedepunkte ist 35da auch bei Umsetzung mit einem Überschuß an Acetylchlorid 37a stets mit Spuren von Edukt 32d verunreinigt. Zur Absicherung der Struktur wird 35da in das Methanoladdukt 36 überführt und als solches zusätzlich charakterisiert.



Die wichtigsten Daten der durch Acylierung von N-Silyliminen gewonnenen Produkte 35aa-dg sind in Tab.6, Rubrik B zusammengestellt; die in der Spalte "Methode" eingetragenen großen Buchstaben ermöglichen das Auffinden der zur Herstellung notwendigen allgemeinen Vorschrift im experimentellen Teil. In Rubrik C, Tab.6 finden sich zugehörige Literaturdaten.

C.2.1.3. Spektroskopie

Während die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen 35 wenig informativ sind, haben sich IR- und ^{13}C -NMR-Spektren gut zur Identifizierung und Charakterisierung bewährt. Die ^{13}C -NMR-Signale der $\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{O}$ -Kohlenstoffe und die Valenzschwingungsbanden der Doppelbindungseinheiten sind deutlich von den restlichen Signalen abgesetzt. In Tab.7 findet sich eine Auswahl von spektroskopischen Daten der N-Acylimine 35 zusammen mit denen einiger Edukt-Imine 31.

	^{13}C -NMR (25.15MHz, CDCl_3 , RT, ppm)		IR ^{a)} (cm^{-1})	
	$\delta(\text{C}=\text{O})$	$\delta(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$
<u>35aa</u>	185.15	164.36	1685	1635
<u>35ab</u>	188.14	164.20	1685	1635 (CHCl_3)
<u>35ad</u>	191.65	163.17	1660	1645 (CHCl_3)
<u>35ae</u>	178.89	167.08	1685	1635
<u>35af</u>	179.13	167.66	1655	1630 (CHCl_3)
<u>35ag</u>	179.22	167.41	1655	1630 (CHCl_3)
<u>35ba</u>	175.42/174.36		1705/1690	1660
<u>35bd</u>	183.56	175.22	1705/1685	1635
<u>35bf</u>	179.37	171.67	1685	1635
<u>35cc</u>	191.24	175.95	1690	1645
<u>35cd</u>	192.08	175.49	1685	1645
<u>35cf</u>	180.00/179.49		1675	1655
<u>35da</u>	186.74	160.50	1710	1625
<u>35dd</u>	195.08	161.10	1695/1685	1635/1625
<u>35df</u>	180.49	164.20	1675	1620
<u>35dg</u>	180.40	163.99	1675/1650	1630/1620
<u>31a</u>	-	177.61	-	1603 (Lit. 75)
<u>31b</u>	-	194.26	-	1608
<u>31c</u>	-	189.84	-	1625/1615

a) wenn nichts Anderes angemerkt in CCl_4

Tab.7: Ausgewählte ^{13}C -NMR- und IR-Daten der N-Acylimine 35 und N-Methylenamine 31

Die IR-Spektren von 35 zeigen in Lösung (CCl_4 bzw. CHCl_3) im Bereich von $1620\text{--}1710\text{ cm}^{-1}$ zwei intensive Banden, die bisweilen aufgespalten sind. Wir ordnen die Absorptionen bei höheren Wellenzahlen ohne weiteren Beweis der $\text{C}=\text{O}$ -, die

verbleibende der C=N-Valenzschwingung zu. Die Carbonylbanden von 35 liegen größten Teils in einem Bereich ($1650-1710\text{ cm}^{-1}$), der typisch ist für sekundäre Amide (in Lösung: $1670-1700\text{ cm}^{-1}$ ^{74a}). Auf Grund ihrer N-Monosubstitution können letztere als geeignete Vergleichsverbindungen gelten.

Die C=N-Banden von 35 ($1620-1660\text{ cm}^{-1}$) liegen gegenüber den entsprechenden N-H-Iminen 31 geringfügig zu höheren Wellenzahlen verschoben; trend- und größenordnungsmäßig folgen die Verbindungen 35 damit den Veränderungen, die N-H-Imine bei N-Alkyl- bzw. N-Aryl-Substitution erfahren ^{74a,75}.

In den ^{13}C -NMR-Spektren (25.15 MHz , CDCl_3 , RT) der Derivate 35aa, ab konnte durch Fernkopplung im "gated"-Meßverfahren eine einwandfreie Zuordnung der Carbonylkohlenstoff-Signale erfolgen (35aa: 185.15 ppm , $^2J_{\text{CH}} = 5.9\text{ Hz}$ ^{18,20}; 35ab: 188.14 ppm , $^2J_{\text{CH}} = 5.3\text{ Hz}$); ähnliches gelingt für die C=N-Kohlenstoff-Signale der Derivate 35da-dg durch ihre Dublettaufspaltung im "off-resonance"-Spektrum. Die Signale der übrigen Verbindungen werden in Analogie dazu zwanglos zugeordnet (s. Tab.7).

Gegenüber den C=O-Absorptionen in entsprechend substituierten primären Amiden R^3CONH_2 ⁷⁶ findet man für die von 35 eine einheitliche Tieffeld-Verschiebung in der Größenordnung von $10-15\text{ ppm}$. Die C=N-Signallagen der Derivate 35aa-cf sind im Kontrast hierzu gegenüber den entsprechenden N-H-Iminen 31a-c deutlich nach hohem Feld verschoben (vgl. Tab.7; für Benzaldimin existieren leider keine Vergleichsdaten). Gerade die letzte Beobachtung ist erstaunlich, da man eigentlich bei Einführung der sowohl als π - wie auch als σ -Akzeptor

wirkenden Carbonylgruppe eine Entschirmung des Iminokohlenstoffs erwarten sollte.

Die an der Imino-Gruppe Diphenyl- bzw. Di-tert.-butyl-substituierten N-Acylimine 35aa-bf zeigen im ^{13}C -NMR-Spektrum für diese Reste bei Raumtemperatur (RT) jeweils nur einen Satz von Signalen, d.h. man findet (auch teilweise bedingt durch die freie Drehbarkeit) nur vier Phenyl- bzw. zwei tert.-Butyl-Signale. Abkühlen von Proben von 35aa,ab im Spektrometer auf -70°C bringen keine bemerkenswerte Veränderungen gegenüber den RT-Spektren.

N-alkylierte Ketimine wie z.B. $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{Me}$ zeigen dagegen bei RT acht Phenylsignale. Sie entstehen dadurch, daß ein Phenylring sich in cis-, der andere in trans-Stellung zur Methylgruppe befindet; jeder Phenylrest besitzt also eine vom anderen unterschiedliche chemische und magnetische Umgebung. Isomerisierungen um die $\text{C}=\text{N}$ -Bindung erfolgen langsam, da hohe Barrieren ($\Delta G^{\ddagger}=20-27 \text{ kcal/mol}$ ^{24,25,70}) zu überwinden sind. Aus Röntgenstrukturuntersuchungen an 35aa ist dessen Geometrie im Festkörper bekannt ²⁰. Die beiden Phenylringe sind zusammen mit der $\text{C}=\text{N}-\text{CO}-\text{Me}$ -Einheit propellerförmig um das Imino-C-Atom angeordnet; der $\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{O}$ -Teil besitzt eine cisoide, verdrehte Struktur, wobei der $\text{C}=\text{N}-\text{C}$ -Bindungswinkel 127.0° , der $\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{O}$ -Torsionswinkel 73° beträgt. Sehr ähnliche Bindungsparameter werden auch bei anderen Molekülen mit $\text{C}=\text{N}-\text{CO}-\text{R}$ -Teilstruktur gefunden ^{78,79}. Eine solche Anordnung kommt elektronisch gesehen einer Mischform aus einer s-cis-Butadien-analogen (Typ I, s. Kap. B.1.) und einer amidartigen (Typ III) Wechselwirkung gleich, wobei

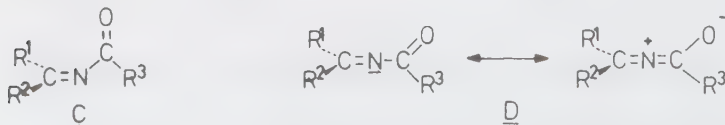
letztere stark dominiert.

Liegen die Verbindungen 35aa-bf in Lösung in einer solchen oder ähnlichen Struktur in Lösung vor, so sind die Reste R^1 , R^2 am Iminckohlenstoff chemisch sowie magnetisch inäquivalent und man würde die doppelte Anzahl an ^{13}C -NMR-Signalen für diese Substituenten erwarten als eigentlich gemessen werden.

Wir erklären diese Meßergebnisse ausgehend von der Kristallstruktur von 35aa, die wir als Grundzustandsstruktur A in Lösung für 35 annehmen. Durch einen zu N-Alkyl (Aryl)-Ketiminalogen "cis-trans"-Isomerisierungsprozeß^{24,25,77}, der in 35 schnell bezüglich der NMR-Zeitskala abläuft, findet in 35aa-bf eine Äquilibrierung der beiden Phenyl- bzw. tert.-Butylreste statt. Dies ist im folgenden Bild schematisch dargestellt.



Das ^{13}C -NMR-Spektrometer liefert dann ein Mittelwert-Spektrum der beiden energiegleichen Isomeren A und B, wobei die Reste R^1 und R^2 im Zeitmittel gleiche Umgebung besitzen, was die gemessene Signalzahl erklärt. Als Übergangszustand schlagen wir planare C_s -Anordnungen wie C oder D (entspricht Typ IV bzw. VII) vor.

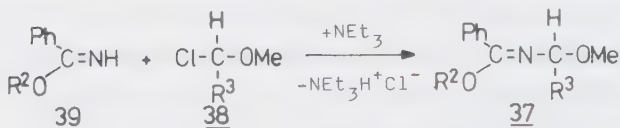


Natürlich kann auch angenommen werden, daß "starre" Struktu-

ren wie C oder D vorliegen, die auf Grund ihrer C_s -Symmetrie die Äquivalenz der beiden Reste R^1 , R^2 erklären. Dennoch bevorzugen wir die Interpretation durch ein dynamisches System, da selbst im Festkörper im $C=N-C=O$ -Gerüst hohe Beweglichkeit gefunden wird; diese kommt in großen thermischen Faktoren in der Röntgenstrukturanalyse zum Ausdruck ⁷⁸. Weiterhin zeigen literaturbekannte theoretische und kinetische Studien, daß in Ketiminen die Einführung einer π -Akzeptorgruppe direkt am Iminostickstoff ⁸⁰ sowie in para-Stellung in N-Arylketiminen ^{24,25} gegenüber ihren N-Phenyl- bzw. N-Alkyl-Analogen eine deutliche Herabsetzung der Isomerisierungsbarriere zur Folge hat. Als Mechanismus wird ein gemischter Rotations-Inversions-Prozeß über zwitterionische, allenartige, zu D analoge Übergangszustände festgestellt. Als weitere Stütze sei auf das temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektrum von N-iso-Propyliden-N',N'-dimethyl-thioharnstoff $Me_2C=N-CS-NMe_2$ hingewiesen ⁸¹, einem den Verbindungen 35 elektronisch eng verwandtem System. Hier beträgt die Aktivierungsenergie für die Isomerisierung um die $C=N$ -Bindung 12.6 kcal/mol (zum Vgl.: $Me_2C=N-CH_2Ph$ $\Delta G^\ddagger > 23$ kcal/mol). Das dynamische Verhalten wird in weitgehender Übereinstimmung mit der von uns gegebenen Interpretation erklärt. Ob unsere Vermutung zutrifft, läßt sich in Zukunft eventuell durch weitere NMR-Messungen bei noch tieferen Temperaturen und höheren Feldstärken klären. Auszüge aus diesem Kapitel sind in Lit. ⁸² veröffentlicht.

C.2.2. N-Methoxymethyl-imidsäureester

Neben den N-Acyliminen 35 stellen die bisher unbekannten N-Alkoxy-methylen-imidsäureester 37 eine weitere, potentielle Vorstufe zur Darstellung von 1-Alkoxy-2-azapropenylum-Salzen dar. Ihre Synthese soll hier kurz beschrieben werden. Böhme und Ingendoh⁸³ gelang es, aus Diarylketiminen und α -Chlorethern 38 in guten Ausbeuten substituierte N-Alkoxy-methyl-diarylmethylenamine zu synthetisieren, wobei Triethylamin als Hilfsbase dient. In Anlehnung an diese Methode haben wir äquimolare Mengen an (Phenyl-chlormethyl)-methylether 38a⁸⁴ bzw. käuflichem Chlormethyl-methylether 38b mit den Benzimidssäurealkylestern 39 unter Rückflußkochen in n-Hexan umgesetzt. Triethylamin wird dabei in 10 %igem Überschuß zugegeben. Nach Abtrennen des entstandenen Triethylammonium-chlorid-Niederschlages und Abziehen der leichtflüchtigen Bestandteile werden die Rohprodukte destillativ gereinigt. Die N-Methoxymethyl-imidsäureester 37a-c können so problemlos in Ausbeuten von 62-88% analysenrein erhalten werden. Die spektroskopischen Daten von 37 finden sich im experimentellen Teil; sie befinden sich im Einklang mit der für 37 gezeigten Struktur.



	R ²	R ³	Ausb.	Sdp. (°C/Torr)
<u>39fb</u>	R ² =Et	<u>38a</u> R ³ =Ph		
<u>39fc</u>	R ² =i-Pr	<u>38b</u> R ³ =H		
	R ²	R ³		
	Et	Ph	76%	125-130/0.07
<u>37a</u>				
<u>37b</u>	Et	H	62%	57-59/0.05
<u>37c</u>	i-Pr	Ph	88%	120-125/0.05

Verbindung 37a kann in gleicher Ausbeute und Reinheit aus Benzimidsäureethylester-hydrochlorid 40fb und 2.2 Äquivalenten NEt_3 gewonnen werden. Auf die Synthese der Imidsäureester und deren Hydrochloride wird in Kap. C.3.1.1. ausführlich eingegangen.

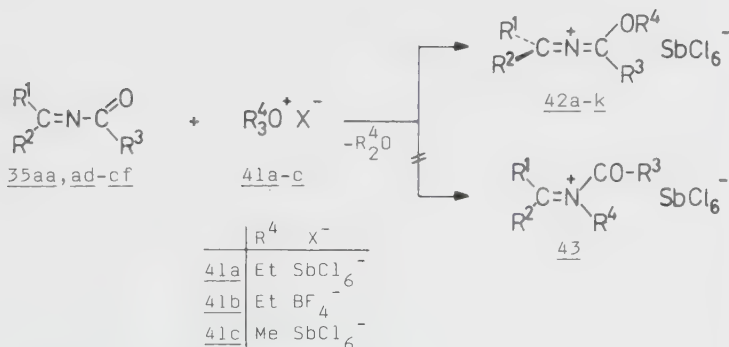
C.2.3. 1-Alkoxy-2-azapropenyliumsalze

C.2.3.1. Alkylierung von N-Acylketiminen mit Oxoniumsalzen

Die Umsetzung von N-Acyliminen 35 mit Nucleophilen verschiedener Art ist gut untersucht. Angriffsort ist unabhängig von der Natur des Nucleophils stets der Iminokohlenstoff ⁶⁰, Addition von X-H-Verbindungen (X=N,O,S) z.B. erfolgt an der C=N-Bindung ^{50,51,73}. Hier soll nun über das weit weniger geklärte Reaktionsverhalten von 35 gegenüber Elektrophilen (vor allem Oxoniumsalzen) berichtet werden, womit anfängliche, erfolgreiche Arbeiten ^{18,19} ihre Fortsetzung finden.

Die Alkylierungsreaktionen an den N-Acylketimin-Derivaten 35aa,ad-cf mit Triethyl- bzw. Trimethyloxonium-hexachloroantimonat 41a,c (Darst. nach Lit. ^{85,86}) werden bei Raumtemperatur in chlorierten Kohlenwasserstoffen (CH_2Cl_2 , 1,2-Dichlorethan) bzw. Nitromethan durchgeführt. Der Reaktionsverlauf läßt sich leicht IR-spektroskopisch durch das Verschwinden der C=N- und C=O-Banden der Edukte 35 und dem Auftreten der ebenso charakteristischen $\text{C}=\text{N}^+=\text{C}$ -Valenzschwingungsbanden der Produkte 42, sowie ¹H-NMR-spektroskopisch durch die Intensitätsverringering des Methylenquartetts von 41a verfolgen. Die Alkylierungen verlaufen glatt; nach 15-17h gelangt man durch Zugabe von CCl_4 oder Ether zur Reaktionslösung bzw. durch Umkristallisieren der Rohprodukte zu den stabilen, kristallinen, feuchtigkeitsempfindlichen, meist farblosen Produkten 42a-k in Ausbeuten von 50-85%. Die Kristalliation der Produkte bereitet bisweilen große Schwierigkeiten. Lediglich aus der Umsetzung von Vinylderivat 35ae konnten keine definierten Produkte erhalten werden.

Monoalkylierung kann durch C,H,N-Analyse, FD-Massenspektren sowie durch die Integrationsverhältnisse im ^1H -NMR-Spektren nachgewiesen werden.



Prod.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Edukte	Ausb.	Smp. (°C, Zers.)
42a	Ph	Ph	Me	Et	35aa, 41a	78%	123-125 ^{a)}
42b	Ph	Ph	t-Bu	Et	35ad, 41a	74%	135-137
42c	Ph	Ph	Ph	Et	35af, 41a	66%	149-150
42d	Ph	Ph	p-Tol	Et	35ag, 41a	85%	158-160 ^{b)}
42e	t-Bu	t-Bu	Me	Et	35ba, 41a	76%	173-175
42f	t-Bu	t-Bu	t-Bu	Et	35bd, 41a	83%	197-200
42g	t-Bu	t-Bu	Ph	Et	35bf, 41a	78%	181-182
42h	Ph	t-Bu	i-Pr	Et	35cc, 41a	78%	119
42i	Ph	t-Bu	i-Pr	Me	35cc, 41c	59%	129-131
42j	Ph	t-Bu	t-Bu	Et	35cd, 41a	50%	155
42k	Ph	t-Bu	Ph	Et	35cf, 41a	73%	146
42l	Ph	H	Ph	Et	37a, 44a	66%	139-142
42m	Ph	H	Ph	i-Pr	37c, 44b	85%	Zers. ab 90
42n	H	H	Ph	Et	37b, 44a	-	-
42o	Ph	H	p-Tol	Et			

a) 97-102°C ^{18, 19}; b) Lit. ^{18, 19}

N-Alkylierung kann ausgeschlossen werden, da substituierte N-(Acyl-)methylenammoniumsalze 43 im Gegensatz zu den synthetisierten Produkten 42 im IR-Spektrum stets zwei scharfe, intensive Banden zeigen, welche den C=N- und C=O-Valenzschwingungen in 43 zugeordnet werden (typ. Bereiche: $\nu(\text{C}=\text{N})=1600 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}=\text{O})=1670-1785 \text{ cm}^{-1}$ 18,19,88,89; s. hierzu auch Lit. ⁹⁰). Weiterhin findet man für die Ethylderivate von 42 im ^{13}C -NMR-Spektrum die Methylensignale in einem Bereich von 70-74 ppm; in der gleichen Region absorbieren die CH_2 -Gruppen der Imidsäureethylester-hydrochloride $\text{R}(\text{EtO})\text{C}=\text{NH}_2^+ \text{Cl}^-$ (70-71 ppm, s.Kap. C.3.1.1.). Die Methylengruppe des zu 42d isomeren 43d zeigt dagegen ein Signal bei 55.3 ppm ^{18,19}. Die ^{13}C -NMR-Spektren belegen also die regio-spezifische O-Alkylierung. Dieser Befund kann für 42d durch eine Röntgenstrukturanalyse abgesichert werden (s. Kap. C.2.3.6.).

Gegenüber Oxoniumsalzen 41 als Nucleophilen reagieren N-Acylimine 35 wie Amide, die ebenfalls O-alkyliert werden ⁸⁷, und nicht wie N-substituierte Imine. Das chemische Verhalten von 35 steht also weitgehend im Einklang mit den im Kristall vorgefundenen Bindungsverhältnissen ²⁰.

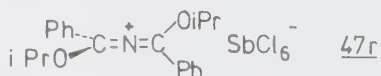
Thermische Umwandlung 42→43 konnte nicht beobachtet werden.

C.2.3.2. Acylspaltung von N-Methoxymethyl-benzimid säureestern

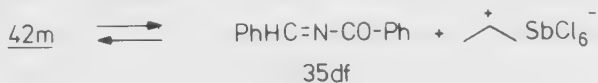
Für die Darstellung der vom Benzaldimin abgeleiteten Salze 42l,m haben wir ein neues Synthesekonzept entwickelt. Durch Mischen äquimolarer Mengen an Carbonsäurechlorid und SbCl_5 bei -78°C in CH_2Cl_2 werden in situ die Acylium-hexachloroan-

gleichfalls Schwierigkeiten auf, die jedoch durch den Wechsel auf Benzoyliumsalz 44b behoben werden können. Durch Ausfällen aus der Reaktionslösung mit CCl_4 fällt 42m in pulveriger Form in ca 85%iger Ausbeute an. Das iso-Propoxy-2-azapropenyliums Salz 42m erweist sich im Gegensatz zu 42l in Lösung als äußerst zersetzlich. In siedendem Chloroform bzw. Methylenchlorid verläuft die Zersetzung schnell, deutlich langsamer ist sie dagegen bei RT. Eine Reinigung durch langsame Kristallisation ist dennoch nicht möglich; 42m konnte nicht analysenrein gewonnen werden kann. Für spektroskopische Untersuchungen ist das Produkt (nach mehrmaligen Umfällen) sauber genug.

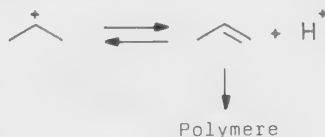
Die qualitative Untersuchung der Zersetzungsprodukte ergab folgende Ergebnisse: nach mehrstündigem Kochen von 42m in CHCl_3 bildet sich ein gelber, schwerlöslicher Niederschlag, der nach Abtrennen auf Grund von Vergleichsdaten (Smp., IR, $^1\text{H-NMR}$) als 1,3-Diphenyl-2-azaallenium-hexachloroantimonat 23b identifiziert wird. Im FD-Massenspektrum des eingedampften Rückstands findet sich als Base-Peak ein breites Signal bei $m/e=310-312$ (Maximum bei 311). Dieser Peak entspricht der Masse des Kations von Di-iso-propoxy-Salz 47r ($M^+=310$), bzw. protonierten Spezies. Das Vorliegen von 47r wird durch eine breite, gefingerte Bande bei 1615 cm^{-1} (CHBr_3) erhärtet; die zu 47r analoge stabile Diethoxyverbindung 47da (s. Kap. C.3.2.1.) absorbiert zum Vergleich bei 1620 cm^{-1} (Nujol).



Als Grund für die Instabilität von 42m im Vergleich zu 42l nehmen wir die größere Kationenstabilität des iso-Propylium- verglichen mit dem Ethylium-Kation an, was eine Dissoziation von 42m in N-Acyldimin 35df und iso-Propylium-hexachloroantimonat gut vorstellbar werden läßt.



Aus 42m, 35df und dem iso-Propyliumsalz können in Analogie zu der bei Alkylierung von N-Aroyl-benzaldimin 35df,dg (s. Kap. C.2.3.3.) gefundenen Reaktionsfolge die Produkte 23b und 47r entstehen.



Die Dissoziation des iso-Propylium-Kations zu Propen (bzw. dessen Polymere) ist vermutlich als die Protonenquelle anzusehen, aus der dann nicht identifizierte N- oder O-protonierte Produkte entstehen, denen die intensiven Banden bei 3270 cm^{-1} im IR-Spektrum der Zersetzungsprodukte zuzuschreiben sind.

Diese Reaktionsfolge macht die gefundenen Ergebnisse plausibel; eine weitere Erhärtung dieser Thesen wäre nur mit großem experimentellen Aufwand möglich.

C.2.3.3. Alkylierung von N-Aroyl-benzaldimin mit Oxoniumsalzen

Mit der Absicht, die vom Benzaldimin abgeleiteten Salze 42l,o herzustellen, wurden äquimolare Mengen (Ansatzgröße 5

mmol) an Triethyloxoniumsalz 41a bei RT mit den N-Aroyl-phenylmethylenaminen 35df,dg in CH_2Cl_2 bzw. 1,2-Dichlorethan (Lösungsmittelvolumen 50 ml) umgesetzt. Als Reaktionsgefäß dient ein Frittenkolben; der Reaktionsverlauf wird IR-spektroskopisch (kompensierte Lösungsmittel-Spektren) verfolgt. Die Umsetzung nimmt einen ungewöhnlichen (vgl. Kap. C.2.3.1.), komplizierten Verlauf. Nach 3-4 h beginnt sich ein gelber, schwerlöslicher Niederschlag abzuscheiden, nach insgesamt 20 h sind alle Edukt-IR-Banden verschwunden.

Der abgefrittete Niederschlag zeigt erstaunlicherweise im ^1H -NMR-Spektrum keine Ethylsignale. Vielmehr kann die Substanz an Hand von authentischem Vergleichsmaterial eindeutig als 1,3-Diphenyl-2-azaallenium-hexachloroantimonat 23b identifiziert werden. Dieses verblüffende Ergebnis zog eine eingehende spektroskopische Untersuchung der Filtrate aus beiden Ansätzen nach sich; sie werden im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und getrocknet, die zurückbleibenden hellbraunen Pulver untersucht. Diese sind Gemische aus dem Monoethoxy-2-azapropenyliumsals 42l bzw. 42o und dem 1,3-Diethoxy-2-azapropenyliumsals 47da bzw. 47aa, wobei jeweils noch Spuren von 23b enthalten sind. 47da,aa können durch Alkylierung der entsprechenden N-Aroyl-benzimidssäureethylester 45d,a mit Oxoniumsalz 41a auf unabhängigem Weg hergestellt werden (s.Kap. C.3.2.). Ihre ^1H -NMR- und IR-Spektren, sowie die von 42l (s. Kap. C.2.3.2.) gestatten eine einwandfreie Identifizierung dieser Substanzen im Gemisch. Für 42o ist wegen der großen Ähnlichkeit mit 42l eine separate Herstellung nicht nötig; charakteristische spek-

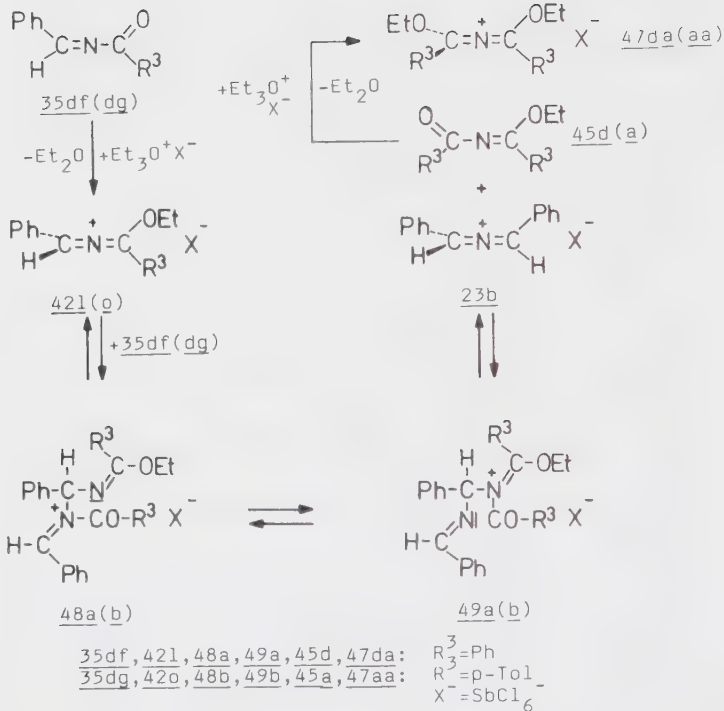
trioskopische Daten von 421 genügen u.a. zur Identifizierung von 42o.

In den FD-Massenspektren des Rückstands aus der Umsetzung von 35df treten Peaks bei $m/e=194$ (8%), 238 (13%) und 282 (100%) auf, die den Massen der Kationen von 23b, 421 und 47da entsprechen; hierzu sei angemerkt, daß die Intensitäten der Signale stark vom Zeitpunkt der Messung nach dem Probeneinschub abhängig sind. Weitere Peaks bei kleineren m/e -Werten sind durch Hydrolyseprodukte obiger Salze zu erklären, deren Auftreten bei dieser Meßmethode nahezu unvermeidlich ist. Analog dazu werden für das Produktgemisch, das ausgehend von 35dg entstanden ist, Peaks bei $m/e=194$, 252 (M^+ von 42o) und 310 (M^+ von 47aa) gefunden.

Aus einem separaten Ansatz (2 Äquivalente 35dg und ein Äquivalent 41a) kann nach mehrmaligen Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Ether analysenreines 47aa (8,8% Ausb.) isoliert werden, so daß an dessen Entstehung nicht zu zweifeln ist.

Auswiegen der Fraktion an 23b sowie des getrockneten Rückstands (aus Ansatz mit 35df) und Auswertung geeigneter Integrale im ^1H -NMR-Spektren des Letztgenannten bringen eine Quantifizierung der Ergebnisse; demnach entstehen 23b, 421 und 47da in einem Verhältnis von ungefähr 3:4:3.

23b und die Diethoxysalze 47da,aa sind formal die Produkte einer "Metathese-Reaktion" aus 421,o. Ein Bildungsweg wie z.B. $2 \text{ 421 } \longrightarrow \text{ 23b } + \text{ 47d }$ kann jedoch schon aus elektrostatischen Gründen ausgeschlossen werden. Folgender Vorschlag für den Reaktionsmechanismus steht im Einklang mit den gefundenen Ergebnissen:



Um das ambidente Nucleophil 35df(dg) konkurrieren zwei Elektrophile: das Oxoniumsalz 41a sowie das durch irreversible O-Alkylierung entstandene 1-Ethoxy-2-azapropenylumsalz 421(o). Nucleophiler Angriff des Iminiumkohlenstoffatoms von 421(o) am Stickstoffatom in 35df(dg) führt zu 48a(b), aus dem durch Wanderung des Acylrestes zum Stickstoff des Imidateils dann 49a(b) entsteht. Dissoziation von 49a(b) führt zu Salz 23b und der Neutralverbindung 45d(a); letztere wird durch noch vorhandenes Oxoniumsalz 41a (s. Kap. C.3.2.) irreversibel zum Diethoxysalz 47d(a) alkyliert. Dieser Me-

chanismus erklärt sowohl qualitative wie quantitative Befunde (=äquimolare Mengen an 23b und 47da(aa)) der Experimente. Zu 48 und 49 analoge Zwischenstufen werden für die Acylspaltung von Hydrobenzamidinen postuliert ¹⁰.

Zur Erhärtung des vorgestellten Mechanismus wurden weitere Experimente (bei gleichen Konzentrationsverhältnissen) mit rein qualitativen Charakter unternommen. Eine Auftrennung der erhaltenen Substanzgemische ist wegen deren Hydrolyseempfindlichkeit nicht möglich.

Bei Umsetzung von zwei Äquivalenten N-Acylimin 35df mit einem Äquivalent Oxoniumsalz 41a ist stets ein Überschuß an 35df vorhanden, das mit dem Oxoniumsalz reagieren kann. Vorausgesetzt 35df und 45d besitzen ähnliche Alkylierungsgeschwindigkeiten, so sollte man dem vorgeschlagenen Mechanismus zu Folge nach Verbrauch des Oxoniumsalzes freies N-Acyl-imidat 45d nachweisen können. Im Experiment findet man tatsächlich nach Abtrennen des schwerlöslichen 23b und Ausfällen eines Gemisches von 421 und 47da mit CCl_4 im Überstand neben nicht umgesetzten 35db das erwartete 45d, das anhand seiner charakteristische Absorptionen im IR- und ^1H -NMR-Spektrum sowie durch die Retentionszeit im Gaschromatogramm einwandfrei identifiziert werden kann.

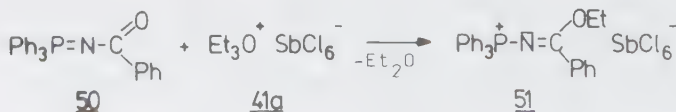
Außerdem sollten in Umkehrung der Reaktionsrichtung aus 23b und 45d die Edukte 35df und 421 entstehen. Mischt man äquimolare Mengen an 23b und 45d in CH_2Cl_2 , so löst sich das suspendierte 1,3-Diphenyl-2-azaalleniumsalz 23b nach 2 h Rühren bei RT fast vollkommen auf. Nach 24 h Rühren unterschichtet man mit CCl_4 ; nach mehreren Tagen bilden sich an

der Wand des Reaktionsgefäßes große Kristalle, die mit Hilfe von ^1H -NMR- und IR-Spektroskopie eindeutig als reines 1-Ethoxy-2-azapropenyliumsals 42l identifiziert werden. 35df kann in der CCl_4 -Phase an Hand des charakteristischen $\text{H}-\text{C}=\text{N}$ -Signals im ^1H -NMR-Spektrum ($\delta=8.90$ ppm) nachgewiesen werden. Analoge Umsetzung von 35df mit Triäthylxonium-tetrafluoroborat 41b, bei der keine schwerlöslichen Produkte entstehen, zeigt, daß ähnlich komplexe Gemische gebildet werden; eine genaue Produktanalyse kann mangels Vergleichsverbindungen nicht vorgenommen werden.

Tert.-butylderivat 35dd reagiert mit Oxoniumsals 41a nicht wie oben geschildert; aus Ansätzen nach obigem Muster konnten keine definierten Produkte erhalten werden.

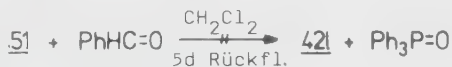
C.2.3.4. Weitere Versuche zur Darstellung von 1-Alkoxy-2-azapropenyliumsalsen

N-Acyl-triphenylphosphonimine können in einer Eintopfreaktion aus Trimethylsilylazid, Carbonsäurechlorid und Triphenylphosphin problemlos und in guten Ausbeuten erhalten werden. N-Benzoyl-phosphonimin 50 reagiert mit der äquimolaren Menge Triäthylxoniumsals 41a analog den N-Acyl-ketimininen unter regioselektiver O-Alkylierung zu dem Phosphoniumsals 51 (51, ^{13}C -NMR: $\delta(\text{CH}_2)=69.04$ ppm). Das Produkt wird in Form von schwach gelben, an der Luft beständigen Kristallen (Smp. $184-186^\circ\text{C}$) in 89%iger Ausbeute erhalten.



Zu 51 eng verwandte Verbindungen sind in der Literatur ^{95,96} bereits beschrieben.

Obwohl quantenmechanische Berechnungen ²⁶ für Spezies vom Typ 51 trotz ihres kationischen Charakters hohe Nucleophilie am Stickstoffatom erwarten lassen, erwies sich Verbindung 51 als extrem reaktionsträge. Eine Wittig-analoge Umsetzung mit Benzaldehyd zum 1-Ethoxy-2-azapropenylumsalz 421, die wir erhofften, trat nicht ein. Selbst nach mehreren Tagen Kochen unter Rückfluß (in CH_2Cl_2) liegen die Edukte unverändert vor.



Versuche von Jochims et al. ⁴⁴ 1-Alkoxy-2-azapropenylumsalze 42 durch Umsetzung der 1-Oxo-3-aza-butatrieniumsalze 24 mit Carbonsäureestern zu erzeugen, schlugen ebenfalls fehl.

C.2.3.5. Spektroskopie der 1-Alkoxy-2-azapropenylumsalze

IR-Spektroskopie

1-Alkoxy-2-azapropenylumsalze 42 zeigen im IR-Spektrum eine charakteristische, intensive, breite, strukturierte Bande, die an der Basis oft über mehrere 100 cm^{-1} ausgedehnt ist und deren Maximum oft nur schwer zu bestimmen ist. Sie wird der asymmetrischen $\text{C}=\dot{\text{N}}=\text{C}$ -Valenzschwingung zugeordnet. Die Lage des Bandenmaximums variiert dabei je nach Art des Substitutionsmusters zwischen 1670 und 1900 cm^{-1} (in Nujol). Um eine Vorstellung über Bandenform und -struktur zu vermitteln, sind in Abb.7 Spektrenausschnitte von Salz 42i als Beispiel abgebildet. Gegenüber den 2-Azaalleniumsalzen 23 (1850 - 1950 cm^{-1} ^{10,34}) absorbieren die Monoalkoxyderivate 42

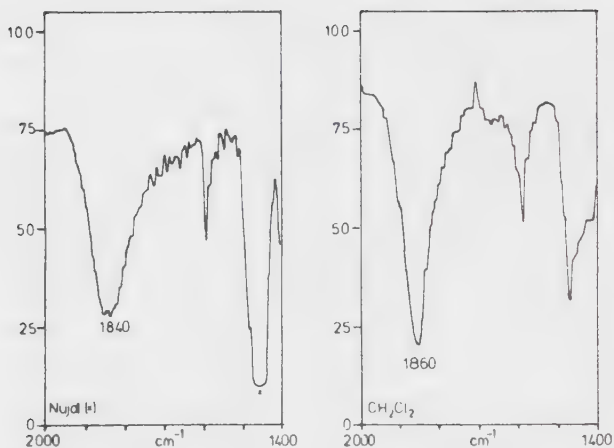


Abb.7: Ausschnitte aus den IR-Spektren (Nujol und CH_2Cl_2)
von Salz 42i

$\text{IR}, \nu_{\text{as}} (\text{C}=\text{N}=\text{C})$ in cm^{-1}

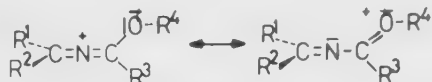
	Nujol	Methylenchlorid
<u>42a</u>	1720 s,br,strukturiert	1900-1650 gefingert a)
<u>42b</u>	1760 s,br,gefingert	1805 s,br,gefingert
<u>42c</u>	1705 s,vbr,gefingert	1700-1800 m,gefingert b)
<u>42d</u>	1695 s,br	1705 m,vbr,gefingert
<u>42e</u>	1875 s,br	1880 s,br,strukturiert
<u>42f</u>	1885 s	1885 s
<u>42g</u>	1845 s,br,strukturiert	1850 s,br
<u>42h</u>	1850 s,br,strukturiert	1860 s,br,strukturiert
<u>42i</u>	1840 s,br,strukturiert	1860 s,br,strukturiert
<u>42j</u>	1900 s,br,strukturiert	1860 s,br,strukturiert
<u>42k</u>	1800 s,br,gefingert	1830 s,br,gefingert
<u>42l</u>	1735 m-s,vbr,gefingert	1715 m,vbr,gefingert
<u>42m</u>	1670 m-s,br,gefingert	1705 m,vbr,gefingert

a) Maxima bei 1680 und 1815; b) ohne erkennbares Maximum

s=stark, m=mittel, br=breit, vbr=sehr breit

Tab.8: IR-Daten der CNC-Valenzschwingung von 42

im Mittel bei kleineren Wellenzahlen. In den Kationen der der Salze 42 werden Oxoniumgrenzstrukturen bei der Delokalisierung der positiven Ladung eine Rolle spielen.



Der Bindungsgrad der (AlkO)CN-Bindung wird folglich kleiner als zwei sein müssen. Im Vergleich mit 2-Azaalleniumkationen, die im Idealfall für beide CN-Bindungen einen Bindungsgrad von zwei besitzen, werden 1-Alkoxy-2-azapropenylumkationen (bei z.B. angenommener idealer Allenstruktur für beide Ionentypen) wegen der geringeren Kraftkonstante der (AlkO)-CN-Bindung stets bei kleineren Wellenzahlen absorbieren. 1-Alkoxy-allene ^{2a} besitzen Banden (für $\nu_{\text{as}} \text{C}=\text{C}$) im Bereich von 1930-1950 cm^{-1} , also in der für Allene typischen Region. Systeme mit mehreren Arylgruppen wie 42a-d, l, m zeigen Absorptionen am langwelligen Ende des obengenannten Bereichs (1670-1735 cm^{-1} ; bei ihnen ist die Ausbildung von breiten Banden mit stark aufgespaltener (gefingierter) Bandenstruktur besonders ausgeprägt. Zu den Messungen sei angemerkt, daß die bei den Spektren (in Nujol) erreichte Auflösung stark von der Probenkonzentration und -präparation abhängt. Die Einführung von tert.-Butylgruppen (42e-k) führt zu einer Verschiebung der Bandenmaxima an das kurzwellige Ende des obengenannten Bereichs (1800-1900 cm^{-1}). Gleichsinnig dazu findet man eine Verringerung der Halbwertsbreiten. Diese Beobachtungen müssen in Zusammenhang mit der aus quantenmechanischen Rechnungen (s. Kap. B.3.) gefolgerten Strukturflexibilität für die Kationen der Salze 42 gesehen werden.

Die gegenüber dem kationischen CNC-Fragment als π -Donorsubstituenten wirkenden Arylgruppen führen vermutlich zu einer gewissen Abwinklung des CNC^+ -Gerüstes. Durch konjugative Effekte wird eine Verminderung des CN-Bindungsgrads im CNC-Teil des Kations eintreten; diese schlägt sich in einer relativen Verstärkung des 2-Azaallylcharakters nieder und findet ihren Ausdruck in den relativ langwelligen IR-Absorptionen. Die Bandenstruktur deuten wir durch das Vorliegen zahlreicher energetisch und geometrisch ähnlicher Konformere, die sich auf Grund der sterisch relativ anspruchslosen Reste leicht ineinander umwandeln können.

Tert.-Butylgruppen dagegen erzwingen durch ihre Raumerfüllung unter Minimierung der damit verbundenen sterischen Wechselwirkungen mehr allenartige Konformationen mit hohen CN-Bindungsgraden und bewirken zusätzlich eine merkliche Fixierung des CNC-Kationengerüstes. Ziemlich scharfe Banden bei hohen Wellenzahlen sind die Folge. Bei Inspektion der in der Literatur^{10,16,34,46} für 2-Azaalleniumsalze angegebenen IR-Daten werden analoge Tendenzen erkennbar.

Wie leicht konformelle Änderungen in 42 zu erzielen sind, demonstriert Derivat 42a, welches bisweilen mit einem halben Äquivalent Ether kristallisiert. Gegenüber reinem 42a ist die CNC^+ -Valenzschwingungsbande in 42a x 1/2 Et_2O um 120 cm^{-1} nach 1840 cm^{-1} verschoben (vgl. Tab. 8). Der Kristall-Ether ist dabei nur schwach gebunden; er verflüchtigt sich schon beim Pulvern der Substanz im N_2 -Strom.

Die Spektren der Nujolverreibungen sind als Spektren der suspendierten, im Kristallgitter gebundenen Feststoffe 42 zu

verstehen. Die IR-Absorptionen korrespondieren also unmittelbar mit den röntgenographisch meßbaren $\text{CNC}^\dagger$ -Bindungsparametern. Die Spektren der Dichlormethan-Lösung (Tab.8) hingegen repräsentieren die Bindungsverhältnisse der weitgehend freien, von Kristallkräften unbeeinflußten Kationen der Salze 42. In den meisten Fällen liegen die Maxima der gelösten Verbindungen bei höheren Wellenzahlen als die der Feststoffe. Offensichtlich sind also in Lösung Strukturen mit höheren CNC-Bindungsordnungen und größeren CNC-Bindungswinkeln, also die Einnahme von Anordnungen mit verstärktem Allen-Charakter bevorzugt.

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie

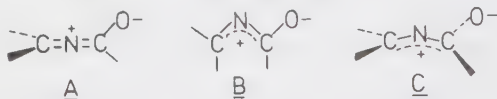
In den ^{13}C -NMR-Spektren von 42 findet man die Signale der CNC-Gerüstkohlenstoffe in dem weiten Bereich von 155-193 ppm (s.Tab. 9). Bei den Derivaten 42l,m ist durch CH-Kopplung eine eindeutige Zuordnung möglich; die Peaks bei 164 ppm gehören zum HCN-, die bei 172 ppm zum OCN-Kohlenstoffatom. In Analogie dazu schlagen wir für die übrigen Salze als Zuordnung für das Tieffeld-Signal das Alkoxy-substituierte C-Atom vor.

<u>^{13}C-NMR (RT, 25.15 MHz, ppm)</u>							
	LM	O-CN	$\text{R}^1\text{R}^2\text{CN}$		LM	O-CN	$\text{R}^1\text{R}^2\text{CN}$
<u>42a</u>	CDCl_3	173.30	168.33	<u>42g</u>	CDCl_3	193.62	155.20
<u>42b</u>	CD_3NO_2	172.97	169.48	<u>42h</u>	CDCl_3	180.25	166.57
<u>42c</u>	CD_3NO_2	176.06	167.84	<u>42i</u>	CDCl_3	181.22	167.97
<u>42d</u>	CD_3NO_2	176.22	169.67	<u>42j</u>	CDCl_3	179.40	167.45
<u>42e</u>	$\text{CDCl}_3/$	189.59	157.74	<u>42k</u>	CDCl_3	185.28	161.80
	CD_3CN			<u>42l</u>	CD_3CN	172.27	164.78
<u>42f</u>	CDCl_3	188.25	163.38	<u>42m</u>	CH_2Cl_2	172.55	164.94

LM=Lösungsmittel

Tab.9: ^{13}C -NMR-Daten der CNC-Gerüstatome von 42

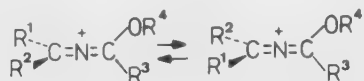
Von besonders hohem analytischen Wert für die Untersuchung der Stereochemie von 42 sind temperaturabhängige ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. Die entscheidende stereochemische Frage nach der Grundzustandsstruktur - 2-Azaalleniumform A oder 2-Azaallyliumform B (für letztere sind in 42 je nach Substitutionsmuster dann 2-4 Isomere formulierbar) - kann NMR-spektroskopisch direkt untersucht werden, wenn durch ein entsprechendes Substitutionsmuster erreicht wird, daß sich Form A durch Chiralität auf Grund des allenartigen Baus, Form B hingegen durch Achiralität des planaren Molekülgerüsts (C_s -Symmetrie) zu erkennen gibt. Chiralität ist natürlich auch verbunden mit vertwisteten Anordnungen wie C (C_1 -Symmetrie), dennoch diskutieren wir vereinfachend für solche Formen Chiralität stellvertretend am Valenzisomer A, das nach quantenmechanischen Rechnungen den Grundkörper 18 (s. Kap. B.3.), dem globalen Minimum auf der Hyperfläche entspricht.



Die Salze 42h-m genügen hinsichtlich ihrer Substitution ($\text{R}^1 = \text{R}^2$) sowie durch die Anwesenheit der prochiralen iso-Propyl- bzw. Ethoxy- CH_2 -Gruppen als Sonden für Chiralität den oben gestellten Ansprüchen.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von 42h,i beobachtet man für die Methylenkohlenstoffe der iso-Propylgruppe zwei scharfe, intensitäts-gleiche Signale (42h: 18.75, 19.11; 42i: 18.66, 19.05 ppm). Da gehinderte Rotation um die i-Pr-C-Bindung nicht zu erwarten ist, muß auf Diastereotopie der Methylgruppen und somit

auf Chiralität der Kationen geschlossen werden, die wir durch die Azaalleniumstruktur A beschreiben. Diese Signale koaleszieren für 42h bei 42°C (CD₃NO₂, 25.15 MHz). Dieses Phänomen wird vermutlich durch eine bezüglich der NMR-Zeitskala schnelle Automerisierung der enantiomeren Kationen hervorgerufen.



Die Abschätzung der Barriere für diesen Prozeß kann nach der gängigen Formel 1 ³¹ geschehen:

$$\begin{array}{l}
 \text{Formel 1: } \Delta G_{\text{Tc}}^{\ddagger} = 9.97 + \log(T_c / \Delta \nu) \quad \text{in kJ/mol} \\
 T_c = 315 \text{ K, } \Delta \nu(-15^\circ\text{C}) = 12.21 \text{ Hz; } G_{315}^{\ddagger} = 68.6 \text{ kJ/mol} = 16.4 \\
 \text{kcal/mol}
 \end{array}$$

Als Struktur für den Übergangszustand schlagen wir die 2-Azaallyliumform B vor, da nach quantenmechanischen Rechnungen auf dem Weg von A nach B keine weiteren Energiebarrieren zu erwarten sind.

Die ¹H-NMR-Spektren (RT) von 42h,i zeigen ebenfalls diastereotope Methylgruppen der iso-Propylreste (s. exp. Teil). Die CH₂-Signale der Ethoxygruppen von 42h,i,k erscheinen bei kleinen Feldstärken (¹H-NMR, 60 MHz, RT, CDCl₃) als komplexe, symmetrische Multipletts. Beim Gang zu höheren Feldstärken (400 MHz) lassen sich diese jedoch als zwei ineinander verschachtelte Doppelquartetts (ABX₃-System) entschlüsseln; dieses Aufspaltungsmuster ist charakteristisch für diastereotope Ethyl-CH₂-Protonen.

Bei ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Messungen an chiralen iso-Propyl- und Ethyl-substituierten 1-Alkoxy-allenen werden

die gleichen Aufspaltungsmuster gefunden ^{2a,97,98}.
Verbindung 42m sollte aus topologischen Gründen im ¹³C-NMR-Spektrum ähnliche dynamische Effekte wie 42h erwarten lassen; jedoch zeigen sich selbst bei Abkühlen auf -90°C (100.4 MHz, CH₂Cl₂) keine Veränderung gegenüber dem RT-Spektrum. Offenbar kann bei dieser Temperatur die Automerisierung nicht ausgefroren werden; als Grund hierfür ist die geringe sterische Befrachtung von 42m im Vergleich zu 42h zu vermuten. Wie enorm sterische Wechselwirkungen die Automerisierungsbarrieren beeinflussen, konnte Jochims et al. durch NMR-Messungen an unterschiedlich substituierten 1-Amino-2-azapropenylumsalzen veranschaulichen ¹². Diese Verbindungen sind auf mehreren Wegen zugänglich ^{44,99,100} und den 1-Alkoxy-2-azapropenylumsalzen eng verwandt.

C.2.3.6. Kristallstruktur von 1-Ethoxy-3,3-diphenyl-1-p-tolyl-hexachloroantimonat

Die Röntgenstrukturanalyse der Titelverbindung 42d wurde von Dr. M.Nagel und Prof. R.Allmann / Universität Marburg durchgeführt. Salz 42d kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe F dd2. Abb.8 zeigt die Struktur des Kations (Ortep-Plot).

In Tab.10 finden sich einige ausgewählte Bindungslängen und -winkel; weitere kristallographische Daten können Lit. ¹⁰¹ entnommen werden. Wie aus Abb.8 ersichtlich ist, vereinigt das Kation von 42d sowohl charakteristische Merkmale der 2-Azaallyliumform B als auch solche der 2-Azaalleniumform A. So ist der zentrale Winkel Cl-N-C2 mit 141° deutlich größer

a=31.613±15 Å
b=33.611±16 Å
c=10.456±6 Å
Z=16

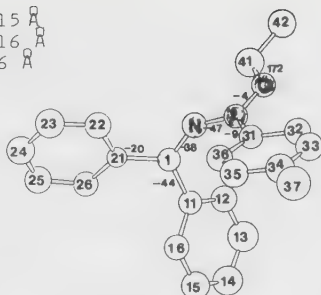
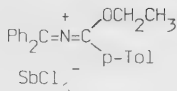


Abb. 8. Konfiguration und Atomnummerierung des Kations $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{NO}^+$. Die Größe der Kreise entspricht dem isotropen Temperaturfaktor (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). An den zentralen Bindungen sind die Torsionswinkel eingetragen (alle cis bis auf C2-O-C41-C42)

a) Atomabstände in Å	b) Bindungswinkel in °
N-C1 1.28	1-N-2 141
N-C2 1.32	N-1-11 121
C1-C11 1.48	N-1-21 121
C1-C21 1.50	11-1-21 119
C2-C31 1.49	N-2-0 121
C2-O 1.29	N-2-31 122
O-C41 1.44	O-2-31 116
C41-C42 1.48	2-0-41 119
	O-41-42 109

zu a) Werte sind längenkorrigiert

zu b) für C sind nur Atomnummern angegeben, $\sigma=6-8^\circ$

Tab.10: Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel in 42d

als es Form B erwarten läßt, jedoch noch weit von der Linearität (Form A) entfernt. Der allenische Charakter wird dennoch am Diederwinkel deutlich, den die beiden substituierten Methyleinheiten (mit gemeinsamen Schnittpunkt im N-Atom) N,C1,C11,C21/N,C2,C31,O bilden. Er beträgt 83° und ist damit nur wenig vom Idealwert (90°) entfernt. Die große Torsion kann weder auf sterisch bedingte intramolekulare Abstoßung noch auf zwischenmolekulare Kräfte zurückgeführt werden, wie die Analyse weiterer Daten ergibt. Vielmehr

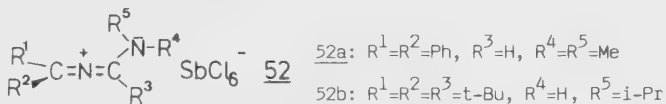
müssen günstige elektronische Wechselwirkungen im C-N-C-O-System für diese ungewöhnliche Struktur verantwortlich gemacht werden.

Die beiden Bindungen C1-N ($1.27\text{\AA}$) und C2-N ($1.32\text{\AA}$) besitzen Bindungsordnungen von 1.9 und 1.6 (abgeschätzt nach Lit.¹⁰²). Im System N-C2-O (C2-O $1.29\text{\AA}$, Bindungsordnung ca. 1.5) finden sich also Allylkationen-ähnliche Bindungsverhältnisse wieder, die auf Beteiligung einer Oxoniumgrenzstruktur schließen lassen, wie man es auch von O-alkylierten Carbonsäureamiden her kennt¹⁰³. C1-N dagegen ist eine nahezu reine Doppelbindung. Durch die beschriebene Verdrillung wird vermutlich eine günstige bindende Wechselwirkung zwischen dem freien e^- -Paar am Stickstoff und dem positivierten C-O-Teil erreicht. Im 1-Methoxyallen dagegen werden gleiche C=C-Bindungsabstände ($1.31\text{\AA}$) im Allenteil gemessen¹⁰⁴.

C1 und C2 sind von ihren Substituenten propellerförmig umgeben; erstaunlicherweise ist an C2 der gegenüber der Ethoxygruppe sterisch anspruchsvollere p-Tolylrest auf der endo-Seite zu finden. Die aromatischen Substituenten sind, wie die Torsionswinkel zeigen, erwartungsgemäß an der π -Delokalisation beteiligt. Die Substituenten an der C-O-Bindung sind s-cis-ständig angeordnet. Die chiralen Kationen treten auf Grund der Raumgruppensymmetrie im Kristall als Enantiomerenpaare auf.

Vergleicht man die für 42d dargelegten Ergebnisse mit den Röntgenstrukturen der 2-Azaalleniumsalze 23c,d (s. Kap. C.1.), so kommen diese mit Bindungswinkeln von 165° und 163° und Torsionswinkeln von ca. 85° der idealen Allengeometrie

wesentlich näher. Die Stickstoffanalogen zu 42, die 1-Amino-2-azapropenylium-hexachloroantimonate 52 wurden eingehend von Jochims et al. ^{44,99,100} studiert. Von 52a,b liegen Röntgenstrukturanalysen vor. Der CNC-Bindungswinkel in 52a ⁴⁴ beträgt nur 128° (IR: 1650 cm^{-1}) in 52b ⁹⁹ dagegen 156° (IR: 1850 cm^{-1}). Der ausgeprägte allylische Charakter in 52a verdeutlicht die wesentlich besseren π -Donorqualitäten der Amino- gegenüber der Alkoxygruppe. In 52b dominieren sterische Faktoren die elektronischen Effekte und erzwingen die Einnahme einer Struktur mit stark allenischen Bindungsanteilen.



Abschließend sei zu den Verbindungen 42 bemerkt, daß diese versprechen, nützliche Synthesebausteine zu werden. Versuche in jüngster Zeit haben ergeben, das sie z.B. mit Enaminen zu Azabicyclen umgesetzt werden können ¹⁷.

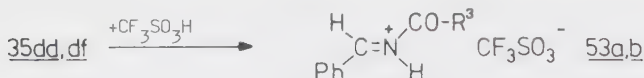
C.2.4. Protonierung von N-Acylbenzaldiminen mit starken Säuren

Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Alkylierungsreaktionen an 35, die ausnahmslos am Sauerstoffatom stattfinden, bilden sich aus 35 und starken Säuren unter regioselektiver N-Protonierung N-(Acyl-)methylenammoniumsalze. Dieses Reaktionsverhalten konnte bereits an den Diphenylmethylderivaten 35aa,ag beobachtet werden ^{18,19} und steht im Einklang mit den theoretischen Vorhersagen (vgl. Kap. B.3.). Besonders einfach und zuverlässig ist N-Protonierung bei den Sal-

zen 53a,b, die durch Mischen äquimolarer Mengen an 35dd,df und Trifluormethansulfonsäure (in CDCl_3 oder SO_2) erzeugt werden, mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie nachzuweisen.

Die gegenüber 35dd,df stark Tieffeld-verschobenen Benzyliidenprotonen (s. Tab. 11) in 53a,b spalten durch H-C-N-H-Kopplung zum Duplett auf, wobei die Größe der Kopplungskonstante ^{105} für E-Anordnung spricht. Die IR-Spektren von 53a,b zeigen für die C=O- und C=N-Valenzschwingung scharfe Banden (vgl. Kap. C.2.3.1.) und unterscheiden sich so grundsätzlich von den Spektren der Verbindungen 42.

Iminiumsalz 53b konnte schon von Krow et al. ^{106} auf indirektem Weg erzeugt und ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht werden. Unsere Daten sind in guter Übereinstimmung mit diesen Meßwerten. Im experimentellen Teil teilen wir für 53b ^{13}C -NMR-Daten mit.



53a: $\text{R}^3=\text{t-Bu}$; 53b: $\text{R}^3=\text{Ph}$

	IR (cm^{-1})			$^1\text{H-NMR}$ (ppm/Hz)		
	LM	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$	LM	$\delta(\text{HC=N})$	$^3J_{\text{HCNH}}$
<u>35dd</u>	CCl_4	1695/85	1635/25	CDCl_3	8.50s	-
<u>35df</u>	CCl_4	1675	1620	CDCl_3	8.90s	-
<u>53a</u>	CDCl_3	1780	1585	CDCl_3	9.65d	14.4
<u>53b</u>	CH_2Cl_2	1755	1590	SO_2 l.	9.74d	15.6

LM=Lösungsmittel

Tab.11: Ausgewählte ^1H -NMR- und IR-Daten von 35dd,df und 53a,b

Erzeugt man die Salze 53 in stärker basischen Lösungsmitteln (CD_3CN , CD_3NO_2), so zeigen sie die typischen Verbreiterungen der ^1H -NMR-N-H-Signale stark acider Verbindungen, die durch Austauschphänomene bedingt sind (s. hierzu Lit. ^{18,19}).

C.3. 1,3-Dialkoxy-2-azapropenyliumsalze

Beim systematischen Vorgehen gelangt man, ausgehend von 1-Alkoxy-2-azapropenyliumsalzen 42, durch die Einführung einer weiteren Alkoxygruppe in das $C=N=C$ -Gerüst zu zwei zueinander konstitutionsisomeren Verbindungsklassen, den 1,1- und 1,3-Dialkoxy-2-azapropenyliumsalzen. Soll die Synthese der 1,3-Verbindungen nach dem gleichen Prinzip wie die der Monoalkoxysalze erfolgen, so sind die geeigneten Ausgangsprodukte die N-Acyylimidsäurealkylester 45. Diese sollten u.a. ein Substitutionsmuster besitzen, das es in den resultierenden 1,3-Dialkoxy-2-azapropenyliumsalzen 47 ermöglicht, zwischen chiralen und achiralen Strukturen mittels NMR-Methoden zu unterscheiden (vgl. Kap. C.2.3.5.). Solche Derivate sind jedoch nicht literaturbekannt; für sie muß also erst ein einfach gangbarer Syntheseweg gefunden werden.

C.3.1. N-Acyylimidsäurealkylester

C.3.1.1. Literaturbefunde und Synthese

N-Acyylimidsäurealkylester (Acylimidate, N-(Alkoxymethylen-)carbonsäureamide) 45 zeichnen sich durch die Atomsequenz $O-C=N-C=O$ aus; wie bei den N-Acyliminen 35 ist bei den Verbindungen 45 eine Häufung von funktionellen Gruppen im Molekül anzutreffen, welche zahlreiche Reaktionsmöglichkeiten eröffnen.

Für Nucleophile stehen in 45 zwei Angriffszentren zur Auswahl: das Kohlenstoffatom der Carbonyl- und das der Imidatfunktion. Dieses Reaktionsvermögen wurde bisher in einer Vielzahl von Umsetzungen mit Bisnucleophilen genutzt; so

können aus 45 und Guanidinen ¹⁰⁷, Amidinen ^{107,108}, Urethanen ¹⁰⁷, Hydrazinen, Hydroxylaminen ^{109,111} und Cyanoacetamiden ¹¹⁰ eine Fülle von 5- und 6-gliedrigen Heterocyclen hergestellt werden. Hydrolyse von 45 führt zu Diacylamiden ¹¹³. In der Literatur wird unseres Wissens nichts über Cycloadditionen - zu denen Verbindungen 45 auf Grund ihres Heterobutadien-artigen Baus befähigt sein sollten - und über Umsetzungen mit Elektrophilen berichtet.

N-Acylbenzimid säureester wurden erstmals 1897 von Wheeler und Walden ¹¹⁴ durch Acylierung von Benzimidaten mit Carbonsäurechloriden (Molverhältnis 2:1) hergestellt, wobei ein Äquivalent Imidat als Base zur HCl-Aufnahme dient. Dieser Weg hat sich als beste Synthesemethode für 45 bewährt; beträchtliche Ausbeutesteigerungen lassen sich bei Reaktion nach oben dargelegten Muster erzielen, wenn die Edukte in äquimolaren Mengen unter Zusatz einer Hilfsbase wie Triethylamin umgesetzt werden ^{108,111,112}. Nach dieser Methode werden schließlich, wenn auch mit Modifikationen, die von uns benötigten Derivate 45a-n hergestellt.

Das gängigste Verfahren zur Darstellung von Imidsäurealkylestern ist die Synthese nach Pinner aus Nitril 54, Alkohol 55 und gasförmigen Chlorwasserstoff (s. hierzu Lit. ¹¹⁵⁻¹¹⁸; die Übersichtsartikeln ¹¹⁶⁻¹¹⁸ informieren über weitere Darstellungsmöglichkeiten sowie über die reichhaltige Chemie von Imidsäureestern bzw. deren Derivaten). Durch Sättigung von äquimolaren Gemischen aus den käuflichen Nitrilen 54a-g und den Alkoholen 55a-c (0°C, kein Lösungsmittelzusatz) mit HCl-Gas unter Feuchtigkeitsschluß werden die Imidat-

hydrochloride 40aa,ab,fb-gb problemlos in Ausbeuten von 65-95% erhalten; lediglich die Derivate 40ca,db, in denen sich sterisch anspruchsvolle Gruppen (i-Pr oder t-Bu) am CN-Kohlenstoff befinden, entstehen in mäßigen Ausbeuten (s. Tab.12).

	Ausb.	Zers.-Punkt	$^{13}\text{C-NMR}$	IR
	%	$^{\circ}\text{C}$	$\delta(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$
			(ppm, CDCl_3)	(CH_2Cl_2)
<u>40</u>				
<u>aa</u>	91(72) ^{a)}	98-100	-	1660(1648, Nujol) ^{b)}
<u>ab</u>	81(86-95) ^{a)}	108-110(98-100) ^{a)}	176.79	1665
<u>ca</u>	95(99) ^{c)}	97-99(76) ^{c)}	-	1655
<u>db</u>	47	118-120(118-119) ^{d)}	184.44	1635
<u>fb</u>	85(75) ^{a)}	111-112(128-129) ^{e)}	170.78	1635(1625, KBr) ^{f)}
<u>fc</u>	g) 49	118-120	-	1635
<u>gb</u>	65	113-114(126-129) ^{h)}	-	1635

a) Lit. 117; b) Lit. 122; c) Lit. 123; d) Lit. 124; e) Lit. 118

f) Lit. 125; g) Lit. 126; h) Lit. 127.

Tab.12: Ausbeuten, physikalische und spektroskopische Daten von 40

Werden aus den entsprechenden Hydrochloriden 40 nach literaturbekannten Standardmethoden ^{111,119,120} (Deprotonierung mit wäßrigen Laugen, anschließende Extraktion mit CH_2Cl_2) die Imidsäureester 39ab-fc freigesetzt und destillativ gereinigt, so können die Benzimid säurederivate 39fb,fc in guten Ausbeuten erhalten werden (s. Tab.13). Dagegen läßt sich Ethylacetimidat 39ab nur in 20% gewinnen (vgl. hierzu Lit. ¹¹⁹: 22%). Die großen Verluste sind auf thermische Zersetzung von 39ab und hydrolytische Zerstörung von 39ab und 40ab zurückzuführen. Unser Befund deckt sich mit Literaturergebnissen ^{111,119,121}; diese Tatsache trifft allgemein auf

niedrig substituierte aliphatische Imidate zu.

	Ausb.	Sdp.	¹³ C-NMR	IR
	%	°C/Torr	δ(C=N) (ppm, CDCl ₃)	ν(C=N) (CCl ₄)
<u>39</u>				
<u>aa</u>	-	-	-	1661 ^{c)}
<u>ab</u>	20(22) ^{a)} (55) ^{b)}	90(90) ^{a,b)}	169.60	1660(1655, Film) ^{b)}
<u>db</u>	65	120-121	178.52	1625
<u>fb</u>	89(88) ^{d)}	56-60/0.6(98/2) ^{d)}	167.51	1635(1635) ^{e)}
<u>fc</u>	84	43-44/0.02	-	1630
<u>qb</u>	-	-	-	1635 ^{f)}

a) Lit. 119; b) Lit. 121; c) Lit. 122; d) Lit. 117; e) Lit. 125;

f) Lit. 128.

Tab.13: Ausbeuten, physikalische und spektroskopische Daten von 39

Eine deutliche Ausbeuteerhöhung findet statt, wenn die Deprotonierung unter wasserfreien Bedingungen durchgeführt wird (vgl. Lit. ¹²¹; 39ab: 55% Ausb., gereinigtes Produkt).

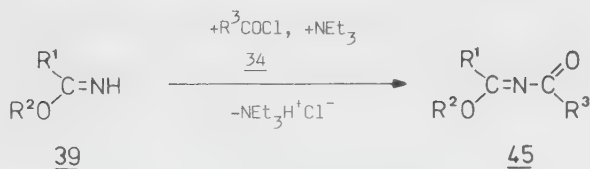
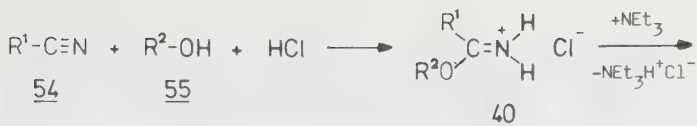
In der Freisetzung und Reinigung von 39 liegen also in vielen Fällen die eigentlichen präparativen Probleme. Wir haben diese Schwierigkeiten allgemein umgangen, in dem wir auf die Isolierung der freien Imidsäureester 39 verzichteten. Die Darstellung von 45a-n erfolgt viel mehr aus den lagerbaren, rohen Hydrochloriden 40aa-qb, die in trockenem CH₂Cl₂ gelöst, zuerst mit 2,2 Äquivalenten Triethylamin (bei RT), dann mit einem Äquivalent des entsprechenden Carbonsäurechlorids 34 umgesetzt werden. Dabei werden vermutlich zuerst durch Deprotonierung die Imidate 39aa-qb freigesetzt, die dann vom Acylierungsreagens 34 abgefangen werden. Nach ca. 20h Rühren bei RT wird dann das CH₂Cl₂ entfernt und der das Produkt enthaltende Rückstand (NEt₃H⁺Cl⁻) mit warmen n-

Hexan extrahiert. Aus der Hexanlösung fällt bisweilen noch etwas Triethylammonium-chlorid nach; es ist ratsam dieses vor der Aufarbeitung abzufiltrieren. Nach Abziehen des Hexans werden die Rohprodukte (gelbe Öle) destillativ bzw. durch Kristallisation (die Substanzen neigen sehr stark zur Übersättigung; Animpfen oder Anreiben der Kristallisationslösung ist deshalb unerlässlich) gereinigt. Man erhält so die Verbindungen 45a-n in reiner Form in 57-95% Ausbeute (s. Tab.14). Derivat 45k enthält (nach GC) geringe Mengen an Verunreinigung, da beim Destillieren extrem starke Schaumbildung auftritt. 45m,n besitzen einen üblen, verwesungsähnlichen Geruch.

	Aush. %	Sdp. °C/Torr Schmp. °C	¹³ C-NMR(ppm)		IR(cm ⁻¹)	
			δ(C=O) (CDCl ₃)	δ(C=N)	ν(C=O) (CCl ₄)	ν(C=N)
<u>45a</u>	73	50-51(Pentan)	176.00	158.20	1655	1635 (in CHCl ₃)
<u>b</u>	83	68 (Hexan)	175.76	158.32	1670	1650
<u>c</u>	74	80-82/0.01	188.98	154.53	1685	1655
<u>d</u>	95	64 (Hexan) ^{a)}	175.28	158.50	1655	1635 (in CH ₂ Cl ₂)
<u>e</u>	85	82-84/0.01	189.08	154.74	1695	1670
<u>f</u>	72	76-78/0.03	187.90	155.35	1690	1665
<u>g</u> ^{b)}	63	78-80/0.15	181.77	156.01	1700	1665
<u>h</u>	67	97-98/0.05	173.60	164.71	1690	1655
<u>i</u>	77	48-50/0.05	187.14	163.17	1695	1680/50
<u>j</u>	69	76-80/0.1	177.12	168.87	1670	1650
<u>k</u> ^{c)}	85	73-75/18	189.35	166.93	1690	1660
<u>l</u> ^{d)}	83	68-70/0.1	177.76	163.87	1675	1655/35
<u>m</u>	79	60-62/16	183.74	160.74	1700	1665/55
<u>n</u>	57	65-66/38	184.93	161.20	1700	1660

a) Lit. 114: 65°C (verd. Ethanol); b) Lit 111: 54% bezogen auf freie Base, 77-78°C/0.15Torr; c) Enthält geringe Mengen an Verunreinigung (GC; schäumt beim Destillieren extrem stark); d) Lit. 111: 80% bezogen auf freie Base, 67-68°C/0.05Torr.

Tab.14: Ausbeuten, physikalische und spektroskopische Daten von 45



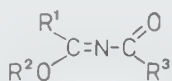
<u>34, 54</u>	R^1, R^3
<u>a</u>	Me
<u>c</u>	i-Pr
<u>d</u>	t-Bu
<u>f</u>	Ph
<u>g</u>	p-Tol

<u>55</u>	R^2
<u>a</u>	Me
<u>b</u>	Et
<u>c</u>	i-Pr

<u>39, 40</u>	R^1	R^2
<u>aa</u>	Me	Me
<u>ab</u>	Me	Et
<u>ca</u>	i-Pr	Me
<u>db</u>	t-Bu	Et
<u>fb</u>	Ph	Et
<u>fc</u>	Ph	i-Pr
<u>gb</u>	p-Tol	Et

<u>45</u>	R^1	R^2	R^3
<u>a</u>	p-Tol	Et	p-Tol
<u>b</u>	Ph	i-Pr	Ph
<u>c</u>	Ph	i-Pr	t-Bu
<u>d</u>	Ph	Et	Ph
<u>e</u>	Ph	Et	t-Bu
<u>f</u>	Ph	Et	i-Pr
<u>g</u>	Ph	Et	Me

<u>45</u>	R^1	R^2	R^3
<u>h</u>	t-Bu	Et	Ph
<u>i</u>	t-Bu	Et	t-Bu
<u>j</u>	i-Pr	Me	Ph
<u>k</u>	i-Pr	Me	i-Pr
<u>l</u>	Me	Et	Ph
<u>m</u>	Me	Et	Me
<u>n</u>	Me	Me	Me



45a-n

C.3.1.2. Spektroskopie

Zur Charakterisierung der Verbindungen 45 sind wie bei den N-Acyliminen 35 IR- und ^{13}C -NMR-Spektren am besten geeignet; eine Auswahl von spektroskopischen Daten von 45a-n ist in Tab.14 gegeben.

IR-Spektroskopie

In guter Übereinstimmung mit den wenigen publizierten Daten 111,112,125 findet man für 45 im IR-Spektrum (in CCl_4) charakteristische Banden im Bereich von 1635-1670 und 1655-1700 cm^{-1} . In Analogie zu den N-Acyliminen 35 (s. Kap. C.2.1.3.) ordnen wir diese ohne weiteren Beweis der C=N- und der C=O-Valenzschwingung zu. Die meisten Carbonylbanden von 45 liegen (wie auch die der N-Acylimine 35) in oder sehr nahe dem Bereich, der typisch ist für sekundäre Amide (1670-1700 cm^{-1} ⁷⁴).

N-Alkyl- bzw. N-Aryl-imidsäurealkylester $\text{R}^1(\text{R}^2\text{O})\text{C}=\text{N}-\text{R}^3$ ($\text{R}^2=\text{Alkyl}$, $\text{R}^1, \text{R}^3=\text{Alkyl}$, Aryl) zeigen relativ unabhängig vom Substitutionsmuster C=N-Absorptionen in dem sehr engen Bereich von 1660-1679 cm^{-1} (CCl_4 , CHCl_3 ; 23 Beispiele aus Lit. 75,125,129,130 und dort zit. Lit.). Dieser deckt sich weitgehend mit dem für 45 gefundenen Bereich, lediglich die Derivate 45a,d weisen deutliche Abweichungen hiervon auf. Vergleicht man die Bandenlagen der C=N-Schwingungen der N-H-Verbindungen 39 mit denen entsprechender N-Acylderivate 45, so wird meist eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen ersichtlich, wie sie z.B. auch bei N-Alkylsubstitution des Protons in 39 auftritt. Weshalb die Derivate 45a,d diesem

Trend nicht folgen, ist unklar. Die Acetimidssäurederivate 45l-n zeigen ähnliche Abweichungen; vermutlich reagiert die C=N-Bindung kaum auf Veränderungen des N-Substituenten. So absorbieren N-Alkyl- und N-Arylderivate von 39aa,ab ebenfalls bei ca. 1665 cm^{-1} ¹³⁰.

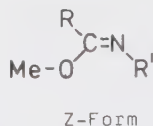
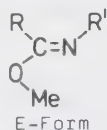
¹³C-NMR-Spektroskopie

In den ¹³C-NMR-Spektren der Verbindungen 45 sind die Signale der C=N- und C=O-Kohlenstoffatome von besonderem Interesse; sie treten wie bei den N-Acyliminen 35 auch hier deutlich abgesetzt von den restlichen Signalen auf und sind gut auffindbar. In Analogie zu 35 ordnen wir ohne experimentellen Beweis den Bereich von 173.6-189.4 den C=O-, den von 154.4-168.9 ppm den C=N-Kohlenstoffresonanzen zu. Die chemischen Verschiebungen der C=O-Signale von 45 laufen parallel zu denen der entsprechenden Amide $R^3\text{CONH}_2$ ⁷⁶; sie sind gegenüber diesen um ca. 4-12 ppm zu tiefem Feld verschoben.

Leider werden in der Literatur, mit Ausnahme derer einiger N-Arylformimidsäurealkylester ¹³¹, keine ¹³C-NMR-Daten mitgeteilt, so daß wir bei der Diskussion auf die Werte der drei selbst vermessenen Beispiele 39ab-fb (s. Tab.13) angewiesen sind. Bezüglich diesen N-H-Verbindungen finden sich die C=N-Signale der entsprechenden N-acylierten Verbindungen 45 einheitlich zu hohem Feld verschoben (6-15 ppm). Wie bei den N-Acyliminen 35 macht man auch hier die erstaunliche Beobachtung, daß die Einführung einer Acceptorgruppe am Stickstoffatom nicht zu einer Entschirmung des C=N-Kohlenstoffs führt, wie man es z.B. in den analogen Kohlenstoff-

verbindungen am α -C beobachtet (vgl. das System Äthylen - Acrolein).

Aus den erhaltenen spektroskopischen Daten (^1H -, ^{13}C -NMR, IR) ist es nicht möglich, auf die Struktur der Verbindungen 45 in Lösung zu schließen. Dazu ist das N-Acylimidatsystem auf Grund seiner zahlreichen möglichen Isomeren zu komplex; allein bei angenommenen planarem Molekülgerüst sind durch E,Z-Anordnung der Substituenten bezüglich der C=N-Bindung, s-cis-s-trans-Isomerie an der C-N-Bindung sowie exo-endo-Stellung des Restes R^2 der Alkoxygruppe sechs sehr ähnliche, spektroskopisch schwer unterscheidbare Isomere formulierbar. Bei Tieftemperatur- ^{13}C -NMR-Messungen (25.15 MHz; 45n: CD_2Cl_2 , -90°C ; 45d; CDCl_3 , -60°C) können keine signifikanten Abweichungen zu den RT-Spektren festgestellt werden. So muß auch die Frage, ob 45 eine relative "starre" Struktur besitzen, oder ein dynamisches System mit niedrigen Barrieren für die Isomerisierung an der C=N-Bindung darstellt (vgl. die theoretischen Ergebnisse in Kap. B.2.2.), unbeantwortet bleiben.



Diese Probleme sind für N-alkylierte- und arylierte Imid-säuremethylester durch aufwendige ^1H -NMR-Messungen von Walter und Meese ¹²⁹ geklärt worden. Diese liegen in aprotischen Lösungsmittel in der gezeigten E-Form vor, bei der Umwandlung $\text{E} \rightarrow \text{Z}$, $\text{Z} \rightarrow \text{E}$ müssen Barrieren von 18.8-21.6 kcal/mol überwunden werden, wobei als Mechanismus eindeutig

Inversion am Stickstoff feststeht. Sperrige Substituenten senken die Aktivierungsenergien (z.B. R=t-Bu, 16 kcal/mol). Die Spektren von N-Acyl-iminen 35 und -imidaten 45 lassen sich weitgehend gleichartig interpretieren, was auf enge strukturelle Verwandtschaft der beiden Verbindungsklassen schließen läßt.

C.3.1.3. Kristallstruktur von N-Benzoylbenzimid säureethyl- ester

Zur Sicherstellung der Konfiguration und zur Bestimmung der Kristallkonformation wurde als Beispiel für die Verbindungen 45 das gut kristallisierende Derivat 45d röntgenographisch untersucht. Diese Arbeit wurde wiederum von Prof. R.Allmann und Dr.M.Nagel/Universität Marburg ausgeführt. 45d kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/n$ ($a=13.728(9)$, $b=9.449(6)$, $c=11.148(6)$ Å, $\beta=104.91(2)^\circ$, $Z=4$). In Tab.15 finden sich ausgewählte Bindungsparameter; weitere kristallographische Daten können aus Lit. ²⁷ entnommen werden.

Abb.9 zeigt einen ORTEP-Plot der Kristallstruktur von Verbindung 45d. Da sowohl qualitativ wie auch quantitativ eine enge Analogie zwischen dieser Struktur und der von N-(Diphenylmethyl)acetamid 35aa besteht, über die wir bereits berichtet haben ^{18,20}, werden die Daten von 35aa in die folgende Diskussion miteinbezogen.

In 45d betragen die Längen der besonders interessierenden zentralen C2-N-C1-O1-Bindungen 1.262, 1.380 und 1.212 Å (35aa: 1.265, 1.376 und 1.217 Å). Trotz der offensichtlichen chemischen Unterschiede ähneln sich die beiden Verbindungen

a) Atomabstände in Å	b) Bindungswinkel in °	c) Torsionswinkel in °
O1-C1 1.243	O1-1-N 122.0(3)	O1-1-N-2 -71.6
C1-N 1.387	O1-1-11 121.9(3)	1-N-2-O2 166.8
N-C2 1.272	N-1-11 115.6(2)	N-2-O2-3 -5.4
C2-O2 1.334	1-N-2 131.0(3)	O1-1-11-16 -9.6
O2-C3 1.443	N-2-O2 120.8(3)	N-2-21-26 159.8
C3-C4 1.487	N-2-21 126.2(3)	1-N-2-21 -14.7
	O2-2-21 113.0(3)	O2-2-21-26 -21.6
	2-O2-3 108.5(3)	
	O2-3-4 108.5(3)	$\sigma \sim 0.4-0.5^\circ$

zu a) Werte sind längenkorrigiert; zu b,c) bei den C-Atomen sind nur die Nummern angegeben.

Tab.15: Ausgewählte Atomabstände und Winkel für Verbindung 45d

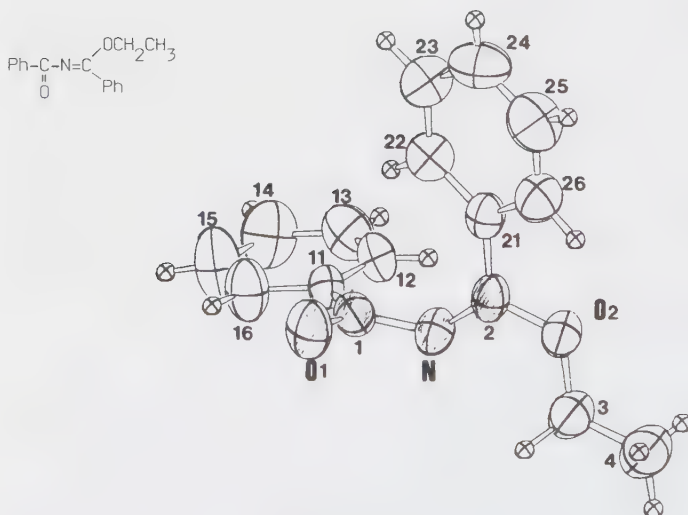


Abb.9: Kristallstruktur (ORTEP-Plot) von N-Benzoylbenzimidazole-2-ethylester 45d. Kristallographische Atomnummerierung und thermische Schwingungsellipsoide (50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

im zentralen Gerüst sehr und lassen auf analoge elektronische Verhältnisse schließen. Der wichtige Bindungswinkel um das Stickstoffatom C1-N-C2 beträgt 131.0° (35aa: 127°), ist also gegenüber sp^2 -Hybridisierung geringfügig vergrößert. Die beiden Flächen um C1 und C2 mit ihrem Schnittpunkt im N-Atom bilden einen Winkel von 77.6° (35aa: 73°). Die C2-N-C1-O1-Bindungslängen passen sehr gut zur berechneten 1-Oxa-3-azabutadien-Struktur (s. u.), der Torsionswinkel durch N gehört zu einer Amid-artigen Form; 45d vereinigt also zwei Strukturmerkmale in sich. Günstige Wechselwirkungsmöglichkeiten zwischen dem freien e^- -Paar und der Carbonylgruppe (Typ III, Kap. B.2.) bei teilweise erhaltener Heterobutadienkonjugation (Typ I) sind für die ermittelte Struktur verantwortlich zu machen. Die Phenylgruppen nehmen deutlich an der π -Elektronendelokalisierung teil: die Benzoyl-Phenylgruppe ist um 14.4° , also nur geringfügig gegen die C=O-Bindung verdreht, und auch die Benzimidester-Phenylgruppe konjugiert gut mit der C=N-Bindung ($\theta_{C26-C21-C2-O2} = -21.6^{\circ}$). Die Ethoxygruppe nimmt in guter Näherung eine cisoid Konformation ein ($\theta_{N-C2-O2-C3} = -5.4^{\circ}$).

Trotz der starken Verdrehung der beiden Molekülhälften gegeneinander kann man aus Abb.9 erkennen, daß die Struktur von 45d eher einer Konformation mit endo-ständiger Benzoyl-CO-Gruppe und exo-ständiger Ethoxyfunktion als anderen Isomeren entspricht. Diese Form ist nach den quantenmechanischen Berechnungen (s. Kap. B.2.1.) am Grundkörper besonders energiearm (13); von dieser Form 13 ausgehend kann man die gemessene Struktur von 45d als Resultat sterischer Abstoßung

zwischen dem endo-ständigen Benzimidssäure-Phenylrest und der Benzoyl-CO-Gruppe interpretieren. Optimale Konjugation mit beiden Phenylringen scheint demnach wichtiger zu sein als ausgedehnte Allylkonjugation, die in einem planaren System mit verdrehten Phenylgruppen denkbar wäre.

Nach der VB-Methode¹³² entspricht die gemessene Struktur zu 80% der Resonanzform $O1=C1-N=C2-O2-$, der (nach den korrigierten Bindungslängen) zu ca. 20% die Grenzform $\bar{O}1-C1=N-C2=\overset{+}{O}2-$ beigemischt ist. Intermolekulare Wasserstoffbrücken scheinen unwesentlich zu sein (kürzeste Abstände von H-Atomen zu O1 eines benachbarten Moleküls: 2.16 Å zu H13; 2.78 Å zu H26; 2.83 zu H23).

Elektronische und intramolekular-sterische Faktoren reichen offenbar aus, die gemessenen Strukturparameter deuten zu können. Kristallpackungseffekte scheinen nur eine untergeordnete Rolle zu spielen.

C.3.2. Synthese der 1,3-Dialkoxy-2-azapropenyliumsalze

Die Umsetzung der N-Acyylimidsäurealkylester 45 mit äquimolaren Mengen an Oxoniumsalzen 41 geschieht in 1,2-Dichlorethan für 41a,b) bzw. Nitromethan (für 41c) bei RT-0°C (Reaktionsdauer: 3-17h). Die Verfolgung des Reaktionsverlaufes erfolgt IR- bzw. ¹H-NMR-spektroskopisch (vgl. Kap. C.2.3.1.). Nach vollständiger Umsetzung wird durch Zugabe von Ether oder CCl₄ zur Reaktionslösung bzw. durch Umkristallisieren der vom Solvens befreiten Rohprodukte die Salze 47aa-na in Form farbloser, feuchtigkeitsempfindlicher Kristalle in Ausbeuten von 22-92% erhalten. Die Kristallisa-

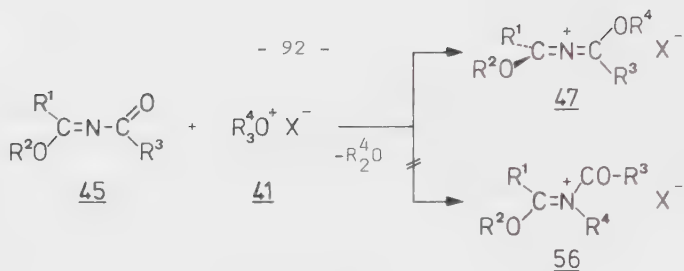
tion gestaltet sich bei den im Vergleich zu den SbCl_6 -Salzen niedrig schmelzenden BF_4 -Salzen (47ib liegt bei RT als Öl vor) sowie bei Vorliegen von vier unterschiedlichen Resten im Kation meist sehr schwierig und erfordert viel Geduld und Erfahrung.

Wie C,H,N-Analysendaten, FD-Massenspektren und ^1H -NMR-Spektren zeigen, haben die Verbindungen 45 unter Monoalkylierung reagiert.

Obwohl die N-Acylimidate 45 drei elektrophile Zentren - das N-Atom und die beiden Sauerstoffatome der Carbonyl- und der Alkoxygruppe - besitzen, stellen alle isolierten Salze Carbonyl-O-Alkylierungsprodukte dar. Dies geht aus den ^{13}C -NMR-spektroskopischen chemischen Verschiebungen der CHMe_2 -, CH_2Me - und CH_3 -Kohlenstoffatome (82.45-81.42, 72.74-70.50 und 61.46-60.94 ppm) der Reste R^2 und R^4 hervor. Diese absorbieren in den gleichen Bereichen wie die entsprechenden C-Atome der Alkoxygruppen in 1-Alkoxy-2-azapropenylumsalzen 42 bzw. Imidsäure-ethylester-hydrochloriden 40 (vgl. Kap. C.2.3.5.).

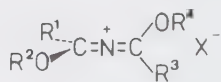
Für Verbindung 47db konnte der Alkylierungsort in Übereinstimmung dazu durch eine Röntgenstrukturanalyse (s. Kap. C.3.2.2.) belegt werden.

Einen eleganten Beweis für die O-Alkylierung der C=O-Gruppe erhält man aus der Umsetzung der zueinander konstitutionsisomeren Derivate 45e und 45h mit Triethyloxoniumsalz 41a. Wie durch Spektrenvergleich (^1H -NMR, IR) und auf Grund der identischen Schmelzpunkte folgt, ist aus beiden Umsetzungen das gleiche Produkt 47ea entstanden.

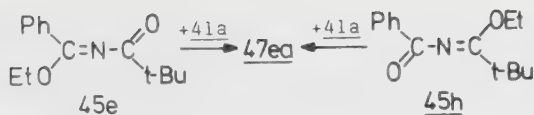


	R ⁴	X ⁻
<u>41a</u>	Et	SbCl ₆ ⁻
<u>41b</u>	Et	BF ₄ ⁻
<u>41c</u>	Me	SbCl ₆ ⁻

Prod.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ⁻	Edukte	Ausb.	Schmp. in °C
<u>47aa</u>	p-Tol	Et	p-Tol	Et	SbCl ₆ ⁻	<u>45a</u> , <u>41a</u>	92%	145-148 (Zers.)
<u>47ba</u>	Ph	i-Pr	Ph	Et	SbCl ₆ ⁻	<u>45b</u> , <u>41a</u>	84%	135-136 (Zers.)
<u>47bc</u>	Ph	i-Pr	Ph	Me	SbCl ₆ ⁻	<u>45b</u> , <u>41c</u>	68%	132-133 (Zers.)
<u>47ca</u>	Ph	i-Pr	t-Bu	Et	SbCl ₆ ⁻	<u>45c</u> , <u>41a</u>	92%	131-132 (Zers.)
<u>47cc</u>	Ph	i-Pr	t-Bu	Me	SbCl ₆ ⁻	<u>45c</u> , <u>41c</u>	68%	115-116 (Zers.)
<u>47da</u>	Ph	Et	Ph	Et	SbCl ₆ ⁻	<u>45d</u> , <u>41a</u>	89%	166 (Zers.)
<u>47db</u>	Ph	Et	Ph	Et	BF ₄ ⁻	<u>45d</u> , <u>41b</u>	90%	117-121
<u>47ea</u>	Ph	Et	t-Bu	Et	SbCl ₆ ⁻	<u>45e</u> , <u>41a</u>	64%	129-131 (Zers.)
						<u>45h</u> , <u>41a</u>	78%	129-131 (Zers.)
<u>47eb</u>	Ph	Et	t-Bu	Et	BF ₄ ⁻	<u>45e</u> , <u>41b</u>	92%	84-88
<u>47fa</u>	Ph	Et	i-Pr	Et	SbCl ₆ ⁻	<u>45f</u> , <u>41a</u>	64%	98-100 (Zers.)
<u>47la</u>	Ph	Et	Me	Et	SbCl ₆ ⁻	<u>45i</u> , <u>41a</u>	80%	109-112 (Zers.)
<u>47ia</u>	t-Bu	Et	t-Bu	Et	SbCl ₆ ⁻	<u>45i</u> , <u>41a</u>	90%	188-189 (Zers.)
<u>47ib</u>	t-Bu	Et	t-Bu	Et	BF ₄ ⁻	<u>45i</u> , <u>41b</u>	90%	- (Ül)
<u>47kc</u>	i-Pr	Me	i-Pr	Me	SbCl ₆ ⁻	<u>45k</u> , <u>41c</u>	72%	135-137 (Zers.)
<u>47ma</u>	Me	Et	Me	Et	SbCl ₆ ⁻	<u>45m</u> , <u>41a</u>	22%	119-125 (Zers.)
<u>47nc</u>	Me	Me	Me	Me	SbCl ₆ ⁻	<u>45n</u> , <u>41c</u>	54%	176-178 (Zers.)



47 aa-nc

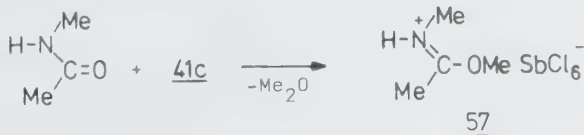


Dies ist aber unvereinbar mit O-Alkylierung des Ethoxy-O-Atoms bzw. N-Angriff, da hier aus 45e,h unterschiedliche Produkte zu erwarten sind. Dagegen resultieren aus 45e,h durch O-Angriff der jeweiligen C=O-Gruppe Kationen gleicher Konstitution.

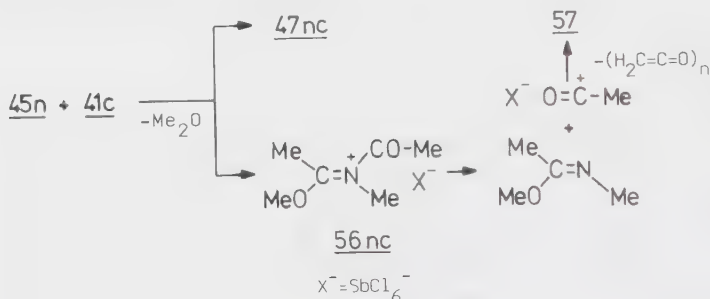
Thermische Umlagerung 47 $\rightarrow$ 56 wird nicht beobachtet.

Während die Alkylierungsreaktionen an den Derivaten 45a-f,h,i,k,l vollkommen problemlos und glatt verlaufen, entstehen bei der Darstellung der Dimethoxyverbindungen 47ma,nc kleine Mengen an Nebenprodukten, deren Abtrennung (durch mehrmaliges Umkristallisieren) sich schwierig gestaltet und die relativ niedrigen Ausbeuten an gereinigtem Produkt erklärt.

Nach weitgehender Ausfällung des gewünschten Produkts 47nc aus der Reaktionslösung der Umsetzung von Imidat 45n und 41c (nach 3h Reaktionszeit) kann im eingedampften Rückstand neben weiteren, nicht identifizierten Substanzen N-(Methylmethoxymethylen)-N-methyl-ammonium-hexachloroantimonat 57 an Hand von charakteristischen Signalen im ^1H -NMR- und IR-Spektrum nachgewiesen werden; authentisches Material kann durch O-Methylierung von N-Methylacetamid mit 41c (vgl. hierzu Lit. ¹³³) gewonnen werden, und liefert die nötigen spektroskopischen Vergleichsdaten.



Die Bildungsweise von 57 ist wie folgt denkbar: durch N-Methylierung von 45n entsteht das vermutlich instabile N-acylierte Methylenammoniumsalz 56nc, welches zu N-Methyl-acetimidssäure-methylester und Acetylium-hexachloroantimonat dissoziiert. Durch Protonenabstraktion unter Ketenbildung (bzw. dessen Polymeren ¹³⁴) entsteht Salz 57.



Der letzte Reaktionsschritt wird z.B. bei Acylierungsversuchen von N-Alkyl-diphenylketiminen mit Acetylium-hexachloroantimonat beobachtet; als einzige Produkte werden N-Alkyl-(diphenylmethylen)ammoniumsalze erhalten ¹⁸.

Um zu prüfen, ob eine zu der bei Alkylierung von N-Aroylbenzaldiminen auftretende analoge "Metathesereaktion" (s. Kap. C.2.3.3.) als Nebenreaktion in Frage kommt, werden äquimolaren Mengen an 45n und 47nc miteinander umgesetzt. Die beiden Komponenten reagieren sehr langsam; es entstehen nur schwarze, teerige, nicht aufzuklärende Produktgemische. Wegen der kurzen Reaktionszeit (3h) bei Umsetzung von 45n und 41a ist jedoch aus der zuletzt beschriebenen Produkt-Edukt-Reaktion kein nennenswerter Beitrag zu den gefundenen Verunreinigungen zu erwarten. Auch kann 47nc in gereinigtem

Zustand bei RT mehrere Tage in Lösung (in CD_3CN ; keine merklichen Veränderungen im ^1H -NMR-Spektrum) unzersetzt aufbewahrt werden.

Das geringfügig abweichende Verhalten der Derivate 45m,n gegenüber Oxoniumsalz 41c ist nicht ohne weiteres zu verstehen; vermutlich ist die angenommene N-Methylierung in 45m,n im Vergleich zu den restlichen Derivaten durch das Fehlen von sterisch anspruchsvollen Resten begünstigt.

C.3.2.1. Spektroskopie

IR-Spektroskopie

Die Verbindungen 47 zeigen im IR-Spektrum stets eine intensive, stark strukturierte, an der Basis meist mehrere 100 cm^{-1} breite Bande, die im Allgemeinen symmetrische Form besitzt; sie wird der asymmetrischen $\text{C}=\text{N}^+=\text{C}$ -Valenzschwingung zugeordnet. In Abb.10 sind repräsentative Ausschnitte aus den IR-Spektren (in CH_2Cl_2 und Nujol) des Diethoxysalzes 47db abgebildet.

Die Bandenmaxima variieren dabei zwischen $1620\text{--}1820\text{ cm}^{-1}$ (Nujol) bzw. $1685\text{--}1830\text{ cm}^{-1}$ (CH_2Cl_2 ; s. Tab.15). Vergleicht man die Lagen der Maxima der Spektren in Lösung mit denen der Feststoff-Spektren (Kristallsuspensionen in Nujol), so findet man Verschiebungen bis zu 85 cm^{-1} . Obwohl ein einheitlicher Trend nicht zu erkennen ist, absorbieren doch die meisten Salze in Dichlormethanolösung bei höheren Wellenzahlen, was auf größere Bindungsordnung mit mehr Allen-Charakter im CNC-Gerüst hinweist. Tert.-Butyllderivate von 47 absorbieren an den kurzwelligen Enden, 1,3-Diaryl- und Dime-

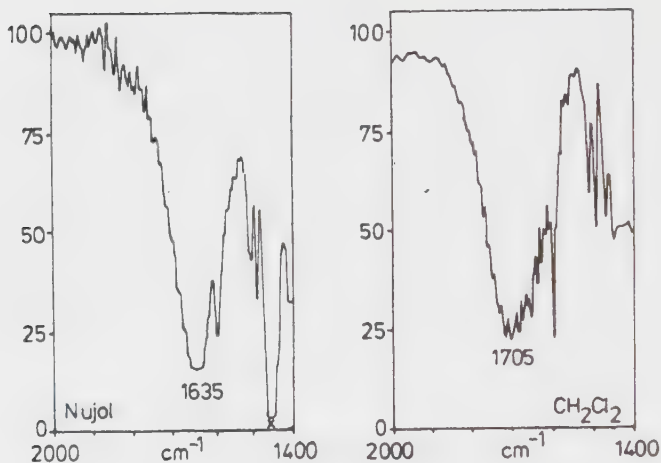


Abb.10: Ausschnitte aus den IR-Spektren (Nujol, CH_2Cl_2)
des Tetrafluoroborats 47db

	$^{13}\text{C-NMR}$ (ppm)		$\text{IR}(\nu_{\text{as}}^+ \text{CNC}, \text{cm}^{-1})$	
	LM	$\delta(\text{CNC})$	Nujol	CH_2Cl_2
<u>47</u>				
<u>aa</u>	CD_3CN	170.30	1640	1700
<u>ba</u>	CD_3CN	169.81 170.20	1710	1690
<u>bc</u>	CD_3CN	170.51 170.78	1640	1700
<u>ca</u>	CD_3CN	164.57 177.76	1690	1740
<u>cc</u>	CD_3CN	165.38 178.40	1700	1735
<u>da</u>	CDCl_3	169.51	1620	1705
<u>db</u>	CDCl_3	169.60	1635	1705
<u>ea</u>	CDCl_3	165.41 176.95	1765	1745
<u>eb</u>	CDCl_3	164.20 175.52	1740	1750
<u>fa</u>	CD_3CN	169.15 177.67	1710	1730
<u>la</u>	CD_3CN	173.12 173.69	1735	1685
<u>ia</u>	CD_3CN	172.68	1820	1830
<u>ib</u>	CD_3CN	173.00	-	1825
<u>kc</u>	CD_3CN	175.98	1790	1790
<u>ma</u>	CDCl_3	176.46	1710	1685
<u>nc</u>	CD_3CN	177.89	1705	1685

LM=Lösungsmittel

Tab.16: Spektroskopische Daten von 47

thylverbindungen an den langwelligen Enden der obengenannten Bereiche; im Gegensatz zu den 1-Alkoxy-2-azapropenyliums-salzen 42 findet man jedoch bei sterischer Befrachtung keine merkliche Verschmälerung der Banden.

Die Deutung der Bandenlage in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster (R^1 , R^3) und der Bandenstruktur erfolgt wie bei den 1-Alkoxy-2-azapropenyliums-salzen (s. Kap. C.2.3.5.).

Vergleicht man die Absorptionsbereiche der 2-Azaalleniums-salze 23 ($1950-1850\text{ cm}^{-1}$) mit denen der Mono- bzw. Dialkoxyderivate 42 und 47 ($1900-1670$; $1830-1865\text{ cm}^{-1}$), so zeigen sich keine klare Abgrenzungen. Dennoch ist im Mittel bei steigender Alkoxy-substitution eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen festzustellen. Die Beteiligung von Oxoniumgrenzstrukturen in 42 und 47 führt zu kleiner werdenden Bindungsordnungen im CNC-Gerüst, die besser in Strukturen mit zunehmendem 2-Azaallyl-Charakter verwirklicht werden können und ihren Ausdruck in der relativen Absenkung der Absorptionsfrequenzen findet.

Eine lineare Beziehung zwischen den röntgenographisch bestimmten CNC-Bindungswinkeln α (in $^\circ$) und den Wellenzahlen der asymmetrischen CNC-Gerüstschiwingung ν_{as}^+ (in cm^{-1}) wurde von Jochims et al. ⁴⁴ gefunden. Sie wird durch Formel 2 beschrieben:

Formel 2:
$$\alpha = 0.165 \nu_{as}^+ - 147.$$

Nach dieser Beziehung korreliert ein CNC-Bindungswinkel von 180 bzw. 120° - was idealer Allen- bzw. Allylgeometrie entspricht - mit einer Wellenzahl von ca. 1980 bzw. 1620 cm^{-1} . An Hand dieses Zusammenhangs lassen sich die obigen qualita-

tiven Befunde grob quantifizieren und bestätigen.

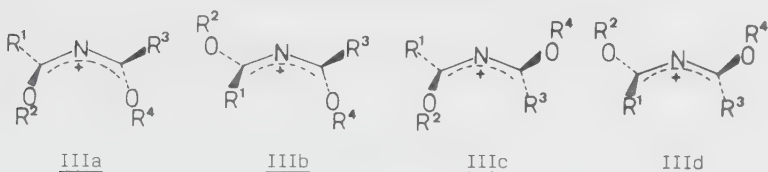
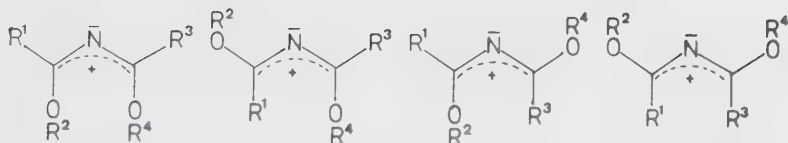
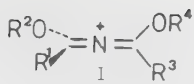
NMR-Spektroskopie

Für die Kationen der 1,3-Dialkoxysalze 47 lassen sich eine große Anzahl von Strukturisomeren formulieren, die durch mögliche Variation des CNC-Bindungswinkels, des Diederwinkels zwischen den O=C=N-Einheiten sowie durch exo-endo-Isomerie denkbar werden. Als extreme Grenzformen sind die allenische Struktur I und die planare, allylische Anordnung II anzusehen; von letzterer sind vier Isomere (IIa-d) vorstellbar. Weiterhin müssen verdrehte, gewinkelte Strukturen III in unsere Überlegungen einbezogen, werden die als Mischformen von I und IIa-d aufzufassen sind (s. Schema 3).

Die Frage nach der Grundzustandsstruktur läßt sich NMR-spektroskopisch direkt klären, wenn prochirale Gruppen wie Ethoxy- oder iso-Propylreste als Sonden für Chiralität in den Kationen vorhanden sind. Auf Grund der 1,3-Dialkoxysubstitution in 47 ist mit den Formen I und III zwangsläufig Chiralität verbunden; bei Vorliegen solcher Strukturen befinden sich Ethoxy-CH₂-Protonen bzw. iso-Propyl-methylgruppen in diastereotoper Umgebung.

Die Formen IIa-d weisen immer eine Spiegelebene (=Molekülebene) auf; sie sind also achiral. Beide Situationen lassen sich NMR-spektroskopisch an Hand der Zahl der Ethoxymethylen- (¹H-NMR) bzw. iso-Propylmethylsignale (¹H-, ¹³C-NMR) voneinander unterscheiden.

Ist $R^1 \neq R^3$ und/oder $R^2 \neq R^4$, so besitzen I und III die gleiche Symmetrie (C₁) und sind somit NMR-spektroskopisch nicht



Substitution	<u>I</u>	<u>IIa</u>	<u>IIb</u>	<u>IIc</u>	<u>IId</u>	<u>IIIa</u>	<u>IIIb</u>	<u>IIIc</u>	<u>IIId</u>
$\text{R}^1 = \text{R}^3, \text{R}^2 = \text{R}^4$	C_2	C_{2v}	C_s	C_s	C_{2v}	C_2	C_1	C_1	C_2
$\text{R}^1 \neq \text{R}^3$ und/ oder $\text{R}^2 \neq \text{R}^4$	C_1	C_s	C_s	C_s	C_s	C_1	C_1	C_1	C_1

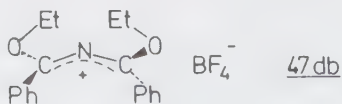
Punktgruppen

Schema 3

unterscheidbar. Unter der Voraussetzung, daß $\text{R}^1 = \text{R}^3$ und $\text{R}^2 = \text{R}^4$ ist, haben die chiralen Formen I, IIIa, d eine C_2 -Achse (=Lot auf der Verbindungslinie der CNC-Kohlenstoffatome durch das N-Atom). Auf Grund der Signalzahl sollte dann eine weitere Differenzierung der letztgenannten Anordnungen von den beiden verbleibenden Formen IIIb, c mit C_1 -Symmetrie möglich sein.

¹H-NMR-Spektroskopie

Die Ergebnisse von temperaturabhängigen ¹H-NMR-Messungen erlauben eine Aussage über die Minimumsstruktur und Dynamik der Kationen der Salze 47 in Lösung; so zeigt z.B. Verbindung 47db bei +50°C (200 MHz, CDCl₃) für beide Ethylgruppen ein einziges scharfes Triplett- und Quartettsignal. Bei Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur koalesziert das Quartett. Bei weiterem Senken der Temperatur auf -68.5°C (CD₂Cl₂) erhält man dann ein AB-System, das durch Kopplung mit den Methylprotonen zu den für ein ABX₃-System typischen zwei Doppelquartetts aufspaltet ($\delta(H_a)=4.72$, $\delta(H_b)=4.91$ ppm; $^2J=10.4$, $^3J=7.1$ Hz). Die Diastereotopie der Methylenprotonen in 47db bei tiefer Temperatur belegt eindeutig die Chiralität des Kations; die Zahl der Signale läßt weiterhin auf eine C₂-Achse (s. oben) schließen. Zusammen mit den aus der IR-Spektroskopie gewonnenen Erkenntnissen ($\chi_{\text{CNC}} < 180^\circ$) verbleiben als mögliche Strukturen II Ia und II Id. Unter der Annahme, daß für das Ph(EtO)C=N-Fragment in 47db dieselben Strukturprinzipien gelten, die man in N-substituierten Imidaten ¹²⁹ in Lösung (vgl. Kap. C.3.1.2.) und 1-Ethoxy-2-azapropenyliumsals 42d (im Festkörper, vgl. Kap. C.2.3.6.) findet (Akoxysubstituent in exo-Stellung und s-cis-ständig bezüglich der C-O-Bindung), schlagen wir als Grundzustandsstruktur für das Kation von Verbindung 47db folgende Anordnung vor:



Das ^1H -NMR-Spektrum des Di-tert.-Butylderivates 47ia (400 MHz, CDCl_3 , RT; s. exp. Teil) lässt sich vollkommen analog. interpretieren.

Bei RT und höheren Temperaturen findet in 47db vermutlich eine rasche Automerisierung zwischen den enantiomeren, energiegleichen Kationen der Form IIId, bzw. Isomerisierung unter den energieähnlichen Anordnungen III statt, wobei wir als Übergangszustand für diese Prozesse die planaren, achiralen Strukturen II vorschlagen.

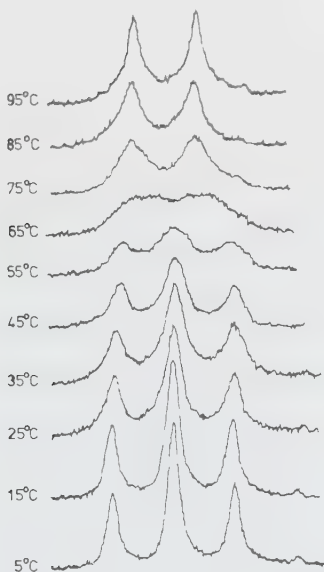


Abb.11: Temperaturabhängigkeit der iso-Propoxy-methyl-Protonen von 47cc (^1H -NMR, CD_3NO_2 , 100 MHz).

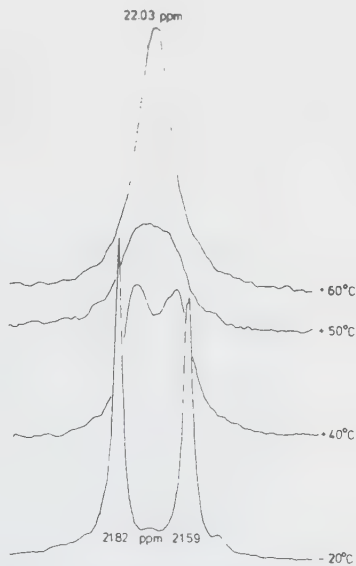


Abb.12: Temperaturabhängigkeit der iso-Propoxy-methyl-Kohlenstoffsignale von 47cc (^{13}C -NMR, CD_3CN , 100.4 MHz).

Abb.11 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Methylprotonen der iso-Propoxygruppe in Verbindung 47cc im ^1H -NMR-Spektrum (100 MHz, CD_3NO_2). Bei $+95^\circ$ z.B. erhält man ein relativ scharfes Dublett, aus dem bei Abkühlen auf $+65^\circ\text{C}$ ein stark verbreitertes Koaleszenzsignal entsteht. Bei tieferen Temperaturen trifft man dann zwei überlagerte, intensitätsgleiche Dubletts eines $\text{A}_3\text{B}_3\text{X}$ -Systems (z.B. bei -5°C : $\delta(\text{CH}_3_a) = 1.63$, $\delta(\text{CH}_3_b) = 1.70$, $\Delta\delta = 0.07$ ppm; $^3J = 5.95$ Hz) an. Auch hier belegt die Diastereotopie der iso-Propylmethylgruppen eindeutig die Chiralität des Kations von Verbindung 47cc bei tiefen Temperaturen.

^{13}C -NMR-Spektroskopie

Die ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestätigt die bisher gefundenen Ergebnisse. So wird z.B. im Spektrum von 47db bei Abkühlen der Meßprobe auf -95°C (CH_2Cl_2) keine nennenswerte Veränderung gegenüber dem RT-Spektrum (CDCl_3) festgestellt. Die erhaltene Signanzahl ist dabei im Einklang zu der vorgeschlagenen C_2 -Struktur.

Abb.12 zeigt die Temperaturabhängigkeit der iso-Propoxymethyl-Kohlenstoffatome (CD_3CN , 100.4 MHz, Protonen-breitband-entkoppelt) von Verbindung 47cc im ^{13}C -NMR-Spektrum. Bei Abkühlen der Meßprobe von $+65^\circ\text{C}$ auf $+50^\circ\text{C}$ verbreitert sich das Singulett zu einem Koaleszenz-Signal; bei weiterem Senken der Temperatur beobachtet man dann zwei Signale (z.B. -20°C), die durch die diastereotope Umgebung der iso-Propoxymethylgruppen im Kation von 47cc verursacht wird, wenn man man gehinderte Rotation als unwahrscheinlich ausschließt.

Aus Koaleszenztemperatur ($T_c = 323 \text{ K}$) und Signalaufspaltung (-20°C : $\Delta\nu = 23.2 \text{ Hz}$) läßt sich nach Formel 1 (s. Kap. C.2.3.5.) eine Isomerisierungsbarriere von $\Delta G_{323}^{\ddagger} = 16.4 \text{ kcal/mol}$ abschätzen. Di-iso-Propylverbindung 47kc sollte aus topologischen Gründen ähnliche Effekte wie 47cc zeigen; hier bewirkt jedoch Abkühlen einer Probe von RT auf -91°C (CD_2Cl_2) keine signifikante Veränderung. Vermutlich kann der Äquilibrierungsprozeß im Unterschied zu 47cc nicht ausgefroren werden; Grund dafür mag die vergleichsweise geringe sterische Befrachtung von 47kc sein (vgl. hierzu Kap. C.2.3.5.).

Die an den Verbindungen 47db und cc demonstrierten Phänomene finden sich in analoger Weise bei einer Vielzahl der hier vorgestellten 1,3-Dialkoxyverbindungen 47; im experimentellen Teil sind die Ergebnisse der spektroskopischen Messungen zusammengestellt.

Aus Tab.16 können die chemischen Verschiebungen der CNC- Gerüstkohlenstoffatome entnommen werden. Bei "symmetrischer" Substitution ($\text{R}^1 = \text{R}^3$ und $\text{R}^2 = \text{R}^4$) in 47 wird nur ein Signal, bei "unsymmetrischer" Substitution ($\text{R}^1 \neq \text{R}^3$ und/oder $\text{R}^2 \neq \text{R}^4$) dagegen zwei (s. oben) beobachtet. Die Absorptionen liegen in einem Bereich von ca. 164-178 ppm; dabei sind die Unterschiede in den Signallagen in Salzpaaren mit gleichen Kationen und unterschiedlichen Anionen (SbCl_6^- , BF_4^-) äußerst gering und weisen auf separierte Ionenpaare in Lösung hin.

C.3.2.2. Kristallstruktur von 1,3-Diethoxy-1,3-diphenyl-2-azapropenylium-tetrafluorborat

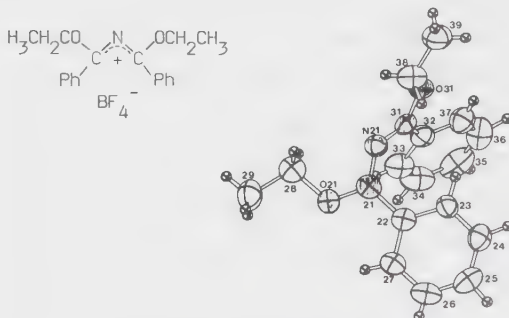


Abb. 13: Konfiguration und Atomnumerierung des in allgemeiner Lage liegenden Kations $C_{18}H_{20}NO_2^+$ 47db. Die Größe der Kugeln entspricht dem isotropen Temperaturfaktor (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

a) Atomabstände (in Å) für $C_{18}H_{20}NO_2^+ \cdot BF_4^-$. Die Werte für die 3 chemisch äquivalenten Abstände sind nebeneinander aufgeführt. Der Fehler des Mittelwerts gibt die Abweichung der 3 Einzelwerte an. Außerdem wird der Mittelwert der längenkorierten Einzelwerte (riding model) angegeben.

	n = 1	n = 2	n = 3	Mittel	corr.
Nn1-Cn1	1.307(6)	1.297(7)	1.279(7)	1.294(14)	1.299(12)
Cn1-Cn2	1.456(7)	1.481(8)	1.490(8)	1.476(18)	1.470(17)
Cn2-Cn3	1.382(8)	1.385(8)	1.394(8)	1.384(2)	1.393(13)
Cn3-Cn4	1.387(8)	1.379(8)	1.395(9)	1.387(8)	1.395(9)
Cn4-Cn5	1.376(8)	1.364(9)	1.358(10)	1.366(9)	1.372(11)
Cn5-Cn6	1.342(9)	1.334(9)	1.345(10)	1.340(6)	1.344(7)
Cn6-Cn7	1.373(8)	1.363(8)	1.368(9)	1.368(5)	1.370(8)
Cn7-Cn8	1.383(7)	1.404(7)	1.381(8)	1.389(13)	1.397(11)
Cn1-On1	1.296(6)	1.299(6)	1.296(6)	1.297(2)	1.309(2)
Cn1-On8	1.466(7)	1.481(7)	1.453(7)	1.467(14)	1.477(14)
Cn8-On9	1.461(9)	1.503(9)	1.485(9)	1.483(21)	1.494(20)
	corr.				corr.
B1-F1	1.312(11)	1.420		1.340(8)	1.398
B1-F2	1.250(10)	1.398		1.303(9)	1.380
Mittelwert über alle B-F	1.316(39)	1.395(22)		1.364(9)	1.412
B2-F3				1.329(9)	1.360
B2-F6					

Die 30 C-H-Abstände liegen zwischen 0.70 und 1.05 Å (Mittelwert 0.90(8))

b) Bindungswinkel (in °) ($\sigma^* = 0.4-0.6^\circ$)

	n = 1	n = 2	n = 3	Mittel
C'1-Nn1-Cn1	130.8	133.0	-	132.3(13)
Nn1-Cn1-Cn2	123.7	124.3	124.2	124.1(3)
Cn1-Cn1-On1	121.0	120.4	122.4	121.3(10)
Cn2-Cn1-On1	115.0	115.3	113.2	114.5(11)
Cn1-On1-Cn8	119.7	117.5	116.8	118.0(15)
On1-Cn8-Cn9	107.9	106.8	108.4	107.7(8)
Cn1-Cn2-Cn3	120.2	120.2	119.9	120.1(2)
Cn1-Cn2-Cn7	119.7	119.9	120.2	120.1(5)
Cn7-Cn2-Cn3	119.9	119.9	119.3	
Cn3-Cn2-Cn4	119.2	119.5	118.9	119.2(3)
Cn3-Cn4-Cn5	120.0	118.9	119.4	119.5(6)
Cn4-Cn5-Cn6	120.1	122.3	122.4	121.6(13)
Cn5-Cn6-Cn7	121.3	121.0	118.9	120.4(13)
Cn6-Cn7-Cn2	119.3	118.5	121.1	119.6(13)
	719.8	720.1	720.0	720.0
F1-B1-F2	104.3(6)	(2x)	F3-B2-F4	109.6(6)
F1-B1-F1'	106.5(10)		F3-B2-F5	109.7(6)
F1-B1-F2'	99.9(6)	(2x)	F3-B2-F6	115.2(6)
F2-B1-F2'	139.0(12)		F4-B2-F5	103.9(6)
			F4-B2-F6	107.6(6)
			F5-B2-F6	110.2(6)

Einige Torsionswinkel (in °) für $C_{18}H_{20}NO_2^+ \cdot BF_4^-$

	n = 1	n = 2	n = 3	Mittel
C'1-Nn1-Cn1-Cn2	41.7	40.7	40.6	41.0(6)
C'1-Nn1-Cn1-On1	-143.9	-143.3	-145.2	-144.1(10)
Nn1-Cn1-Cn2-Cn3	28.8	7.0	15.2	17.0(110)
Nn1-Cn1-On1-Cn8	8.0	3.4	14.1	8.5(54)
Cn1-On1-Cn8-Cn9	186.0	176.1	173.1	178.4(68)
	Einige Diederwinkel (in °)			
N11,C11,C12,O11/N11,C11',C12',O11'			71.3	Mittel = 70.7(5)
N21,C21,C22,O21/N21,C31,C32,O31			70.4	
N11,C11,C12,O11/C12-17			29.9	Mittel = 19.9(104)
N21,C21,C22,O21/C22-27			9.1	
N21,C31,C32,O31/C32-37			20.6	

Tab.17: Atomabstände und Winkel von 47db

Um eine Vorstellung über die Konfiguration der Kationen der Salze 47 im Festkörper zu erhalten, wurde als Beispiel das gut kristallisierte 1,3-Diethoxy-1,3-diphenyl-2-azapropenylium-tetrafluoroborat 47db röntgenographisch untersucht. Die Kristallstrukturanalyse wurde von Dr. M.Nagel und Prof. R.Allmann/Universität Marburg durchgeführt. Verbindung 47db kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $A_{2/a}$ ($a=29.691(15)$, $b=17.777(9)$, $c=10.693(5)$ Å; $Z=12$). Im Kristall liegt eine Formeleinheit um eine zweizählige Achse, während die zweite eine allgemeine Lage einnimmt; das Kation auf der allgemeinen Lage besitzt dennoch annähernd zweizählige Symmetrie. In Tab.17 finden sich einige ausgewählte Bindungsparameter für beide Kationenarten; weitere kristallographische Daten können Lit. ¹³⁵ entnommen werden.

Abb.13 zeigt einen ORTEP-Plot des in der allgemeinen Lage befindlichen Kations. Relativ gut erkenntlich ist die angenäherte C_2 -Symmetrie, wobei die Pseudoachse senkrecht zur Verbindungsachse C21-C31 durch N21 verläuft. Die durch die Methylengruppen aufgespannten Ebenen schneiden sich in Stickstoffatom N21; der dazwischen liegende, charakteristische Torsionswinkel beträgt hier 70.4° . Damit sind die substituierten Methyleinheiten stark gegeneinander verdreht; in dem Monoethoxysalz 42d (vgl. Kap. C.2.3.6.) beträgt dieser Winkel 83° . Gegenüber 42d ist also das Titelsystem 47db der 2-Azaallylform näher (90° für reine Allenanordnung, 0 bzw. 180° für reine Allylanordnung).

Der zentrale C21-N21-C31-Bindungswinkel von 133° ist ebenfalls schon nahe am idealen sp^2 -Winkel von 120° (in 42d:

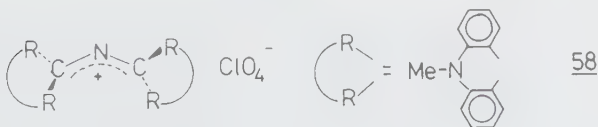
141⁰). Die CN-Atomabstände von 1.30 Å (Bindungsordnung 1.7) deuten ebenfalls auf die Verwandtschaft dieses Kations mit der 2-Azaallyl-Struktur (idealer Bindungsgrad: 1.5) hin. Durch die Einführung der zweiten Ethoxygruppe wird in 47db im Vergleich zu 42d die Elektronendichte im Zentralteil erhöht; dies führt zu einer Verstärkung des 2-Azaallylcharakters. Die NC-O-Bindungen sind mit 1.30 Å kurz (Bindungsordnung: 1.4) und lassen die Wichtigkeit von Oxonium-Grenzstrukturen für die Beschreibung des elektronischen Grundzustandes erkennen. Die Phenylgruppen tragen zur π -Elektronen-Delokalisierung bei; im gezeigten Kation (Abb.13) sind sie nur um 9 bzw. 21⁰ gegen die Methylenheiten verdreht. Eine weitere Verdrillung scheint jedoch leicht erfolgen zu können, wie der entsprechende Winkel im Kation auf der speziellen Lage von 30⁰ zeigt. Die Ethylreste sind so orientiert, daß ein p-Orbital am Sauerstoff in die C=N-Konjugation einbezogen werden kann; sie beschreiben mit den Methylengruppen in etwa eine Ebene. Die Ethoxygruppen sind s-cisständig (bezüglich der NC-O-Bindung) auf der exo-Seite angeordnet, die voluminöseren Phenylringe befinden sich auf der endo-Seite.

Die hier beschriebene Konformation im Ph(EtO)CN-Fragment von 47db wird weitgehend auch im analogen p-Tol(EtO)CN-Teil von 42d verwirklicht. Aus den spektroskopischen Daten gefolgerte Grundzustandsstruktur von 47db in Lösung stimmt im Wesentlichen mit der hier gezeigten Kristallstruktur überein.

Die zu den Salzen 47 analogen Stickstoffverbindungen, die 1,3-Diamino-2-azapropenyliumsalze wurden von Jochims et al.

99,100 in großer Anzahl synthetisiert und spektroskopisch untersucht. Dialkylaminogruppen sind, verglichen mit Alkoxyresten, stärkere π -Donoren; ihre Einführung in 1,3-Stellung in das CNC^+ -Gerüst bewirkt eine eindeutige Bevorzugung der 2-Azaallyl- gegenüber der 2-Azaalleniumform. Dies veranschaulicht die Röntgenstruktur des Trijodids des Goldschen Salzes 9b¹⁴ (s.Kap. A). Das Kation ist planar, der zentrale CNC-Bindungswinkel beträgt in 9b 113° . Für die CN-Bindungen (Atomabstände 1.31-1.34 Å) im NCN^+CN -Teil wird einheitlich eine Bindungsordnung von 1.5 gefunden. Der aus für das Goldsche Salz 9a¹³ gefundene IR- CNC -Valenzschwingungsbande (1600 cm^{-1}) nach Formel 2⁴⁴ (Kap. 3.2.1.) berechnete CNC-Bindungswinkel (117°) stimmt gut mit dem gemessenen Winkel (113°) überein.

Das Acridinderivat 58 stellt ein vinyloges, bzw. phenyloges 1,3-Diamino-2-azapropenylumsalz dar¹³⁶. Während die Bindungsabstände im zentralen CNC-Teil (1.32, 1.34 Å) gut zu Derivat 9b passen, weicht der Diederwinkel zwischen den Acridineinheiten (65.5°) und der CNC-Bindungswinkel (137°) deutlich von den analogen Werten in 9b ab; der Grund hierfür liegt vermutlich in sterischen Faktoren.



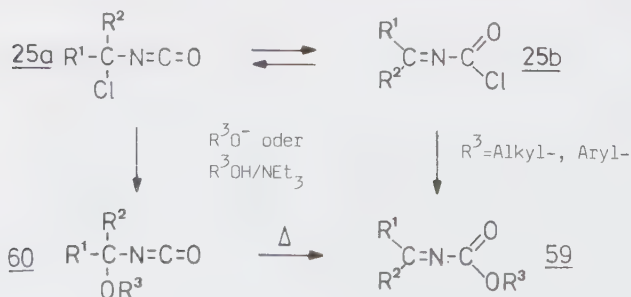
C.4. 1,1-Dialkoxy-2-azapropenylumsalze

Die 1,1-Dialkoxy-2-azapropenylumsalze stellen Konstitutionsisomere zu den 1,3-dialkoxysubstituierten Verbindungen 47 dar. Man kann sie als "Acetale" der von Jochims et al.¹³⁴ hergestellten 1-Oxa-3-aza-butatrieniumkationen 24 (s. Kap. C.1.) ansehen. Sollen diese geminal disubstituierten Verbindungen nach bewährtem Prinzip (O-Alkylierung des C=O-Sauerstoffatoms mit Oxoniumsalzen) synthetisiert werden, so sind die N-Methylencarbaminsäurealkylester 59 als Ausgangsprodukte nötig.

C.4.1. N-Methylencarbaminsäurealkylester

C.4.1.1. Literaturbefunde

In der Literatur sind einige stabile Aryl- bzw. Alkylester von 59 beschrieben. Sie werden durch Alkoholyse von N-Chlorcarbonyl-ketimininen 25b (vgl. Kap. C.1.) gewonnen. Aus dem zu 25b im Gleichgewicht vorhandenen Isocyanat 25a entsteht dabei Verbindung 60, welche sich thermisch langsam in das thermodynamisch stabilere 59 umwandelt^{40,138}.



Aus einer großen Anzahl von Vorstufen können durch pyrolytische Verfahren die extrem reaktiven N-Methylen-carbamate ($R^1, R^2=H$) in situ erzeugt werden^{50,54,139}; das von Ripoll et al.⁵⁰ durch eine Retro-Diels-Alder-Reaktion synthetisierte Ethyl-derivat ($R^3=Et$) polymerisiert z.B. schon bei $-150^{\circ}C$.

Durch Umsetzung von elektronenarmen Aldehyden und Ketonen mit N-Carbalkoxy-phosphonimininen gelangt man zu den entsprechenden Derivaten von 59^{57,140} und $Ph_3P=O$.

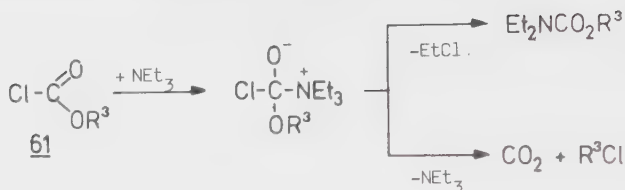
Das Reaktionsverhalten der Verbindungen 59 ist vollkommen analog zu dem der N-Acyylimine 35 (Kap. C.2.1.1.). In Cycloadditionen fungieren sie als 2π -Komponente (=Dienophil), wobei Addition an die C=N-Bindung erfolgt^{53,54,57,139-141}.

An diese Bindung erfolgt auch Addition von X-H-Nucleophilen ($X=O,S$)⁵⁰. Indirekt erzeugte N-protonierte Derivate von 59 werden häufig als α -Amidoalkylierungsreagentien eingesetzt; eine umfassende Literaturübersicht findet sich in den Artikeln von H.E.Zaugg⁶⁰ und W.N.Speckamp⁹⁰.

C.4.1.2. Synthese der N-Methylen-carbaminsäureester

Als Syntheseweg zur Darstellung der benötigten Carbamate 59 wurde wie bei den N-Acyyliminen 35 die direkte Acylierung von N-H- bzw. N-Silyliminen 31 bzw. 32 gewählt. Als Acylierungsmittel fungieren die käuflichen Chlorameisensäureester 61. Das bei der Herstellung von 35 aus Ketimininen als Hilfsbase eingesetzte Triethylamin ist bei der Synthese von 59 jedoch ungeeignet; die Ester 61 reagieren mit Triethylamin zu den entsprechenden N,N-Diethylurethanen oder werden von ihm katalytisch zu CO_2 und Alkylchlorid zersetzt¹⁴². Dabei wird

eine betainartige Zwischenstufe durchlaufen.

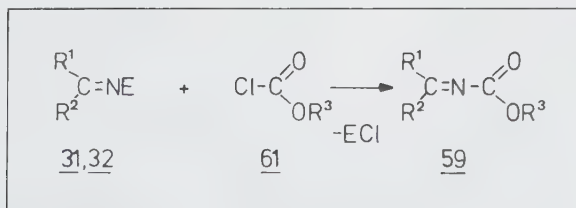
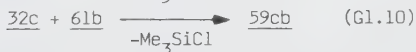
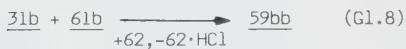
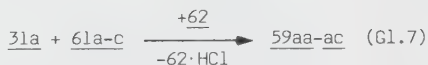
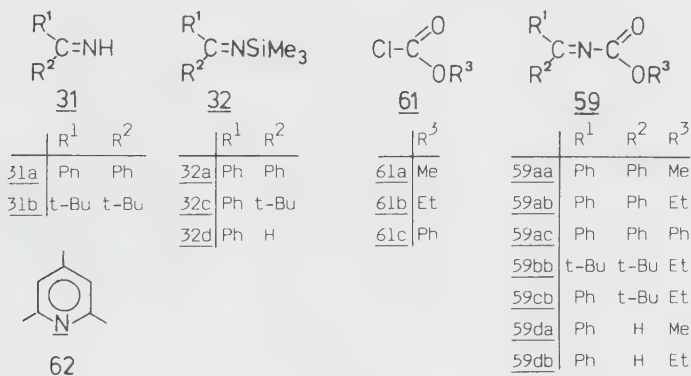


Sterisch anspruchsvolle Stickstoff-Basen dagegen können aus räumlichen Gründen nicht wie abgebildet quarternisiert werden und zeigen deshalb keine der beschriebenen Nebenreaktionen. Für unsere Belange hat sich in diesem Zusammenhang das käufliche 2,4,6-Trimethylpyridin (α -Collidin) 62 bewährt.

Umsetzung von 31a und 31b mit 61a-c bzw. 61a in Gegenwart von Pyridin 62 (Molverhältnis 1:1.5:1.25, 24h Kochen unter Rückfluß in n-Hexan) liefert problemlos die gewünschten Produkte 59aa-bb in Ausbeuten von 63-82% (Gl.7,8). Der Überschuß an Chlorameisensäureester 61 ist ratsam, um Verluste durch thermische Zersetzung ($\text{R}^3\text{OCOC}\text{Cl} \rightarrow \text{R}^3\text{Cl} + \text{CO}_2$) auszugleichen.

Unter wesentlich milderen Bedingungen reagieren die N-Silylimine 32a,c,d mit den Estern 61a,b (Gl.9-11, Reaktionsbedingungen: s. Tab.18) zu den Produkten 59aa,ab,cb-db, wobei sich die Ausbeuten im Bereich von 66-91% bewegen. Selbst die recht empfindlichen Benzaldiminderivate 59da,db lassen sich auf diese Weise erstmals herstellen und in gereinigter Form isolieren. Die Aufarbeitung und Reinigung der so gewonnenen Produkte 59 erfolgt wie bei den N-Acyyliminen 35 (Kap.

C.2.1.2.). In Tab.18 sind physikalische Daten und Ausbeuten von 59 angegeben.



Rubrik A				Rubrik B				Rubrik C			
Smp. (°C)				Smp. (°C)				Smp. (°C)			
Prod.	Edukte	Sdp. (°C/Torr)	Ausb.	Edukte	Sdp. (°C/Torr)	Ausb.	Methode	Sdp. (°C/Torr)	Ausb.	Lit.	
59aa	31a, 61a	65-66' (n-Pentan)	82%	32a, 61a	65-66 (n-Pentan)	70%	A				
59ab	31a, 61b	55-56 (n-Hexan)	82%	32a, 61b	55-56 (n-Hexan)	72%	A	55-56 (Benzin)	29%	143	
59ac	31a, 61c	90 (n-Hexan)	81%					82-83 (Hexan)	87%	144	
59bb	31b, 61b	71-72/0.3	63%								
59cb				32c, 61b	75/0.04	91%	B	120/10	71%	143	
59da				32d, 61a	64/0.03	67%	B				
59db				32d, 61b	65-66/0.02	66%	B				

Tab.18: Ausbeuten, Schmelz- und Siedepunkte von 59aa-db.

Rubrik A: Produkte 59 hergestellt aus Iminen 31; Rubrik B: Produkte 59 hergestellt aus N-Silyliminen 32 (Methode A: $\text{CHCl}_3/3\text{h}/\text{Rückfluß}$, Methode B: $\text{CHCl}_3/3\text{h}/\text{RT}$; Reaktionsbedingungen); Rubrik C: Lit.daten

^{13}C -NMR (25.15 MHz, CDCl_3 , ppm)		IR (CCl_4 , cm^{-1})	
$\delta(\text{C}=\text{O})$, 3'	$\delta(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$
59aa 162.96	171.15	1720	1635/1625
59ab 162.32	170.81	1720	1640/1630
59ac 160.80	171.12	1745	1630
59bb 162.26	183.01	1710	1670
59cb 162.20	183.13	1725	1650/1620
59da 163.74	170.48	1725	1630
59db 163.33	170.45	1715	1625

Tab.19: Spektroskopische Daten von 59

R^1	R^2	R^3	$\delta(\text{C}=\text{O})$	Lit.
H	H	Et	157.80	145
H	Me	Et	157.80	145
H	Me	PH	155.27	146
Me	Me	PH	154.93	146
Tab.20: ^{13}C -NMR-Daten von Urethanen 63				
$\text{R}^1\text{R}^2\text{NCO}\cdot\text{R}^3$				
63 ²				

C.4.1.3. Spektroskopie

IR-Spektroskopie

Die Verbindungen 59 zeigen im IR-Spektrum (Tab.19) im Bereich von $1620\text{--}1710\text{ cm}^{-1}$ zwei charakteristische, intensive, bisweilen aufgespaltene Banden; in Analogie zu den N-Acyliminen 35 ordnen wir die Absorption bei höheren Wellenzahlen der C=O-, die verbleibende der C=N-Valenzschwingung zu. Die Carbonylbanden von 59 variieren von $1710\text{--}1745\text{ cm}^{-1}$; dieser Bereich stimmt recht gut mit dem für sekundäre Carbaminsäureester gefundenen Bereich (in Lösung: $1705\text{--}1722\text{ cm}^{-1}$ ^{74b}) überein. Die C=N-Bandenlagen von 59 ($1620\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$) decken sich weitgehend mit denen der N-Acylimine 35 ($1620\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$); gegenüber den C=N-Absorptionen in den entsprechenden N-H-Iminen 31 sind sie zu höheren Wellenzahlen verschoben (vgl. hierzu Kap. C.2.1.3.).

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Die ^1H -NMR-Spektren von 59 sind wenig charakteristisch; sie können jedoch gut zur Reinheitskontrolle herangezogen werden.

In den ^{13}C -NMR-Spektren (CDCl_3 , 25.15 MHz; Tab.19) von 59 finden sich bei tiefem Feld - von den restlichen Signalen deutlich abgesetzt - zwei charakteristische Resonanzen. Nur bei den Benzaldiminderivaten 59da,db gelingt durch die auftretende C-H-Kopplung eine eindeutige Zuordnung der Iminkohlenstoffsignale (170 ppm); demnach gehören die Resonanzen bei höherem Feld (163 ppm) zu den C=O-Kohlenstoffatomen. In Analogie hierzu schlagen wir für die restlichen Verbin-

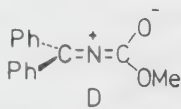
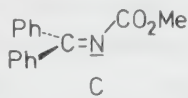
dungen 59 eine analoge Zuordnung vor.

In Tab.20 finden sich die chemischen Verschiebungen (^{13}C -NMR, 154.93-157.80 ppm) der C=O-Atome einiger Carbaminsäureester 63. Vergleicht man diese mit den entsprechenden Werten von 59 (160.80-171.15 ppm), so stellt man eine geringfügige Tieffeldverschiebung für letztere fest. Im Gegensatz dazu sind die C=N-Resonanzen in 59 (170.45-183.13 ppm) gegenüber denen in den entsprechenden N-H-Iminen 31a-c (s. Tab.7, Kap. C.2.1.3.) zu hohem Feld verschoben. Die N-Methylen-carbaminsäureester 59 folgen übereinstimmend den bei N-Acyliminen 35 und N-Acylimidaten 45 (Kap. C.3.1.2.) gefundenen Trends.

Die am Iminokohlenstoff diphenyl- bzw. di-tert.-butylsubstituierten Derivate 59aa-bb zeigen bei RT im Protonenentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum nur vier Phenyl- bzw. zwei tert.-Butylsignale. Kühlt man eine Probe von 59aa in Spektrometer auf -55°C (25.15 MHz, CDCl_3) ab, so verdoppelt sich die Anzahl der Phenylsignale auf acht, während die restlichen Peaks (C=N, C=O, CH_3) unverändert bleiben. Entsprechende Beobachtungen macht man bei den ^1H -NMR-Spektren von 59aa (400 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$). Bei RT findet man neben den Methylsingulett für die meta- und para-Protonen beider Phenylringe nur jeweils ein charakteristisch aufgespaltenes Multiplet; die ortho-Protonen zeigen ein breites Koaleszenzsignal. Bei Abkühlen auf -101°C verdoppelt sich die Anzahl der Phenylmultipletts, während das Methylsignal unverändert scharf bleibt.



Wir erklären die gefundene Inäquivalenz der Phenylringe in Analogie zu der bei N-alkylierten Methylenaminen^{24,25}. Bei tiefen Temperaturen können Konformere ausgefroren werden, in denen sich ein Phenylrest in cis-, der andere in trans-Stellung zur Carbmethoxy-Gruppe befindet, wie es durch die Strukturen A und B schematisch dargestellt ist. Bei RT wandeln sich diese bezüglich der NMR-Zeitskala schnell ineinander um, was zur beobachteten Äquilibration der Phenylresonanzen führt. Als Übergangszustand für diesen Automerisierungsprozeß schlagen wir Strukturen wie C oder D (C_s -Symmetrie) vor.



Aus der Koaleszenztemperatur der ipso-C-Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum ($T_c = 248K$) und der Signalaufspaltung ($-55^\circ C$: $\Delta\nu = 23.65$ Hz) läßt sich nach Formel 1 (Kap. C.2.3.5.) für diesen Prozeß eine Aktivierungsenergie von $\Delta G^\ddagger = 12.5$ kcal/mol abschätzen. Dieser Wert zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem aus quantenmechanischen Rechnungen an Grundkörper 12 (Kap. B.2.2) erhaltenen Aktivierungsbarriere (11.2 kcal/mol).

Das Methylsignal bleibt über den gesamten Temperaturbereich scharf. Diese Beobachtung läßt sich in zweierlei Weise interpretieren:

1. Die Rotation um die C-N-Bindung in 59aa erfordert einen hohen Energieaufwand; d.h., in den bei tiefen Temperaturen ausgefrorenen Grundzustandsstrukturen A,B befindet sich die

Methylgruppe bezüglich des restlichen Molekülgerüsts stets in der gleichen stereochemischen Anordnung (entweder s-cis- oder s-trans-ständig bezüglich der C-N-Bindung im planaren A,B). In Carbamaten werden für die Rotation um die C-N-Bindung beträchtliche Barrieren gemessen (vgl. z.B. Lit. ¹⁵⁸; $\text{Me}_2\text{N}-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{Ph}$: $\Delta G^\ddagger = 15.9$ kcal/mol).

2. Die Rotation verläuft über extrem niedrige Barrieren; für die Methoxygruppe wird dann ein Mittelwertsignal (das sich aus den chemischen Verschiebungen der Methylgruppen in den Isomeren ergibt, in denen sich die Methoxyreste in s-cis- bzw. s-trans-Stellung befindet) erhalten.

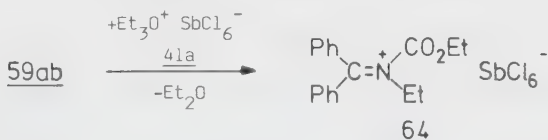
Beide Vorstellungen sind mit den Meßergebnissen in Einklang zu bringen; auf Grund der am Grundkörper 12 durchgeführten quantenmechanischen Rechnungen, die für Rotation um die C-N-Bindung in 12 nur eine geringe Barriere von 2.7 kcal/mol ergeben (vgl. Kap. B.2.2.), bevorzugen wir die Interpretation von 59aa als dynamisches System (wie unter Punkt 2. dargelegt) gegenüber der als statisches System (Punkt 1.). Messungen bei noch tieferen Temperaturen bringen eventuell eine endgültige Entscheidung.

C.4.2. Umsetzung der N-Methylen-carbaminsäureester mit Elektrophilen (Oxoniumsalzen und starken Säuren)

Die Umsetzungen der Verbindungen 59ab,bb,cb,db wurden mit äquimolaren Mengen an Triäthyl-oxonium-hexachloroantimonat 41a in 1,2-Dichlorethan bei RT vorgenommen; der Reaktionsverlauf wird IR-spektroskopisch (kompensierte Lösungsmittelspektren) verfolgt. Mischt man 59ab,cb,db mit dem gelösten

Oxoniumsalz, so färbt sich die Reaktionslösung sofort stark gelb; nach einigen weiteren Stunden ist daraus eine dunkle, undurchsichtige Suspension entstanden. Aus den Ansätzen mit 59cb,db werden nach Verschwinden der charakteristischen IR-Eduktbanden und nach Abziehen des Lösungsmittels nur schwarze, teerige Produkte erhalten. IR- und ^1H -NMR-Spektren lassen auf starke Gemischbildung schließen; definierte Verbindungen konnten nicht isoliert werden.

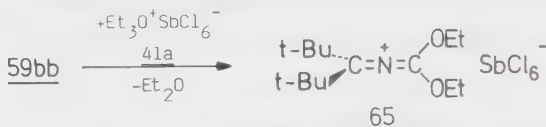
Aus dem Rohprodukt der Umsetzung von 59ab läßt sich nach zweimaligem Umkristallisieren aus $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ ein farbloses, kristallines Produkt (Smp. $132\text{--}140^\circ\text{C}$ (Zers.), Ausb. 47%) gewinnen, das nach FD-Massenspektrum, C,H,N,-Analyse und ^1H -NMR-Spektrum ein Monoalkylierungsprodukt von 59ab darstellt.



Daß es sich dabei um das N-Angriffsprodukt 64 handelt, belegen die chemischen Verschiebungen (^{13}C -NMR-Spektrum, 25.15 MHz, CD_3CN) der CH_2 -Gruppen von 69.41 (OCH_2) und 55.03 (NCH_2) ppm. In dem zu 64 eng verwandten Salz $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}^+(\text{Et})\text{COP-Tol SbCl}_6^-$ absorbiert das Methylen-C-Atom bei 55.33 ppm ^{18,19}. Die intensiven, scharfen IR-Absorptionen bei 1785 ($\nu\text{C=O}$) und 1540 ($\nu\text{C=N}$) cm^{-1} (in Nujol) sind charakteristisch für N-Acyl-methylenammonium-Salze (vgl. Kap. C.2.3.1.).

Dagegen reagiert Derivat 59bb mit Oxoniumsalz 41a (8h Reaktionszeit) glatt unter regioselektiver O-Alkylierung der

C=O-Gruppe. Nach Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ erhält man das 1,1-Diethoxysalz 65 in Form großer, farbloser Kristalle (Smp. $128-130^\circ\text{C}$, Ausb. 68%).

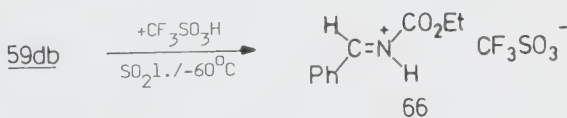


Das Protonen-entkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum (25.15 MHz, CD_3CN , RT) zeigt neben den beiden Signalen des CNC^+ -Gerüsts (t-Bu $_2\text{C}$: 203.7, NCO_2 : 161.7 ppm) für die beiden tert.-Butylreste und die beiden Ethoxygruppen insgesamt nur vier weitere Signale; die CH_2 -Atome absorbieren mit 73.11 ppm in dem für OCH_2 -Gruppen typischen Bereich (vgl. z.B. Kap. C.3.2.1.). Abkühlen einer Probe (^{13}C -NMR, 25.15 MHz, CH_2Cl_2) auf -90°C bringt keine signifikante Veränderung gegenüber dem RT-Spektrum. Aus sterischen Gründen scheint eine rasche Automerisierung über ein entsprechendes 2-Azaallylkation wenig wahrscheinlich, so daß die angetroffene Signalzahl nicht als Resultat eines schnellen dynamischen Äquilibrierungsphänomens gewertet werden kann. Diese Beobachtungen belegen zusammen mit der breiten, intensiven, strukturierten, für Alkoxy-substituierte 2-Azapropenylumsalze typischen IR-Bande (CH_2Cl_2 : 1750, Nujol: 1775 cm^{-1} ; $\nu_{\text{as}} \text{C}=\text{N}^+=\text{C}$) die Alkylierungsrichtung sowie die für 65 gezeigte lineare, allenische Anordnung.

Die Struktur von 65 (s. hierzu Kap. C.4.3.) und der Angriffsort des Elektrophils in 59bb wird vermutlich von ste-

rischen Faktoren bestimmt; N-Alkylierung in 59bb führt zu einem Kation 64 analogen, positiv geladenen Teilchen, das wegen der zu erwartenden Abstoßungen zwischen den tert.-Butylgruppen und den N-Substituenten ungünstig erscheint.

Besonders einfach und zuverlässig kann der Ort der Protonierung (mit starken Säuren) in den Verbindungen 59 an den Benzaldiminderivaten 59da,db mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt werden. Mischt man äquimolare Mengen von Trifluormethansulfonsäure und Carbaminsäureester 59db bei -60° in flüssigem Schwefeldioxid, so erhält man im ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) für das Benzylidenproton ein gegenüber dem Edukt deutlich Tieffeld-verschobenes Signal bei 9.54 ppm (59db: 9.00 ppm). Die Aufspaltung zum Dublett belegt N-Protonierung, die Größe der Kopplungskonstante ($^3J_{\text{HCNH}}=16.0\text{Hz}$) spricht für E-Anordnung ¹⁰⁵ im Iminiumsalz 66.

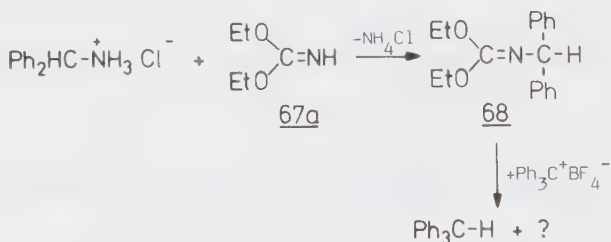


Kation 66 ist schon von Krow et al. ¹⁰⁶ auf indirektem Weg erzeugt und ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht worden; zwischen diesen und unseren Meßwerten herrscht gute Übereinstimmung. Salz 66 ist bei RT nicht beständig; mischt man wie oben geschildert 59db und $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ in CCl_4 , so verfärbt sich der ausfallende Niederschlag sofort tiefviolett und wird wenig später schwarz.

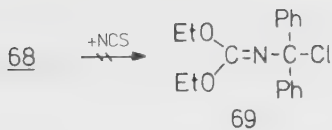
C.4.3. Weitere Versuche zur Darstellung der 1,1-Dialkoxy-2-azapropenyliumssalze

Nachdem die Alkylierung der N-Methylen-carbamate 59 nicht den notwendigen umfassenden Zugang zu den 1,1-Dialkoxysalzen ermöglicht, wurden weitere Syntheseveruche zu deren Darstellung unternommen.

Barton et al. sowie Reetz und Mitarbeiter¹⁴⁷ stellten aus N-Benzhydryl-imininen durch Hydridabstraktion mit Tritylsalzen 2-Azaalleniumionen her. Aus Benzhydrylammonium-chlorid und Iminokohlensäurediethylester 67a ist in mäßigen Ausbeuten (33%, s. Tab.21) Verbindung 68 zugänglich; sie stellt die Vorstufe zur Synthese der zu Salz 64 isomeren 1,1-Diethoxyverbindung dar. Die Darstellung von 68 erfolgte in Analogie zu N-Phenyl-iminokohlensäurediestern¹⁴⁸.



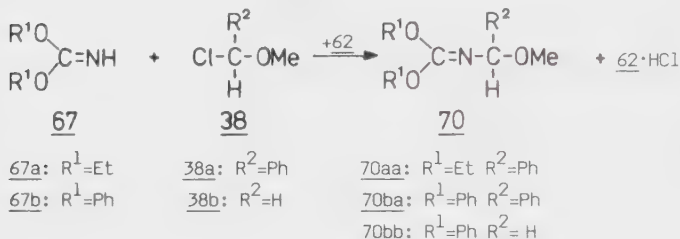
Bei RT zeigt sich Verbindung 68 jedoch als inert gegenüber Trityl-tetrafluoroborat (Lösungsmittel: CHCl_3). Bringt man die Reaktionslösung zum Kochen, so läßt sich ^1H -NMR-spektroskopisch nach 24h zwar das Entstehen von $\text{Ph}_3\text{C}-\text{H}$ an Hand seines charakteristischen C-H-Signals bei 5.57 ppm nachweisen; aus dem teerigen, schwarzen Rohprodukt kann jedoch keine definierte Verbindung isoliert werden.



Chlorverbindung 69 stellt die ideale Vorstufe zur Darstellung der Zielsalze dar; durch einfache Zugabe einer Lewis-Säure wie SbCl_5 unter anschließender Chloridabstraktion sollte aus ihr unter milden Bedingungen das gewünschte Kation erzeugt werden können (vgl. hierzu Lit. ¹⁴⁹). Beim Versuch 68 mit N-Chlorsuccinimid (=NCS, Radikalstarter: Azoisobutyronitril=AIBN) allylisch zu chlorieren, konnte jedoch nach 24h Kochen in CCl_4 unter Rückfluß nur unverändertes NCS bzw. Zersetzungsprodukte von 68 isoliert werden. Dieses Ergebnis deckt sich mit Literaturbefunden an den zu 68 analogen Iminverbindungen; allylische Halogenierungen verlaufen auch in diesen Systemen äußerst langsam (s. hierzu Lit. ¹⁵⁰).

Aus den Iminokohlensäurediestern 67a,b (Darstellung s. Kap. C.5.2.1.) und den Chlormethylethern 38a,b lassen sich problemlos die N-Methoxymethyl-iminokohlensäureester 70 (in CCl_4 , 2,4,6-Trimethylpyridin 62 als Hilfsbase) herstellen und durch Kurzwegdestillation reinigen. Sie sind in befriedigenden Ausbeuten (50-71%, s. Tab.21) erhältlich. Verbindung 70aa enthält kleine Mengen an Verunreinigung, die auch durch mehrmaliges destillieren bzw. Destillation über eine 10 cm-Vigreux-Kolonnen nicht abzutrennen ist. Für weitere Umsetzungen ist 70aa jedoch sauber genug (s. hierzu auch Lit.148, S.566). Es sei hier noch bemerkt, daß Edukt 67b

vollkommen Phenol-frei sein muß, da sonst Komplikationen (niedrige Ausbeuten, verunreinigtes Produkt) auftreten.

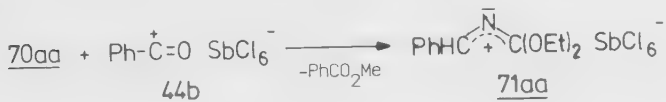


	Ausb.	Sdp. (°C/Torr)	IR (ν(C=N), CCl ₄ , cm ⁻¹)
<u>70aa</u>	59%	77-86/0.05	1675
<u>70ba</u>	71%	133/0.01	1700
<u>70bb</u>	50%	88-98/0.05	1705
<u>68</u>	33%	134-136/0.07	1670

Tab.21: Ausbeuten, Siedepunkte (Kurzwegdestillation) und IR-Daten der Verbindungen 68 und 70.

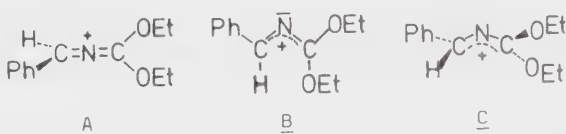
Die Acylspaltung der Verbindungen 70 wurde in Analogie zu der der entsprechenden Imidsäureesterderivate 37 (Kap. C.2.3.2.) vorgenommen. Läßt man 70aa mit der äquimolaren Menge an in situ erzeugtem Benzoylium-hexachloroantimonat 44b bei -78°C reagieren, so findet selektive Abspaltung der Methoxygruppe statt; dementsprechend wird Methylbenzoat ¹H-NMR- und IR-spektroskopisch in der Reaktionslösung nachgewiesen. Nach 3h Rühren bei -78°C und Aufwärmen auf RT liefert Zutropfen von n-Pentan und Animpfen Produkt 71aa als gelblichen, pulvrigen Niederschlag, der abgetrennt und nochmals umgefällt (CH₂Cl₂/CCl₄) wird. 71aa wird so als nahezu farbloses Pulver (Ausb. 65%, Zers. ab 80°C) gewonnen. Da

sich 71aa in Lösung bei RT langsam zersetzt, ist eine weitere Reinigung durch langsame Kristallisation nicht möglich.



Zur Klärung der Grundzustandskonformation erwiesen sich wiederum IR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie als vorteilhaft. Im ^{13}C -NMR-Spektrum (100.4 MHz, CD_2Cl_2 , -5°C) von 71aa finden sich bei tiefem Feld die beiden Signale der CNC^+ -Gerüstkohlenstoffe; durch die im "gated"-Spektrum auftretende C-H-Kopplung ($^1J_{\text{C-H}}=169.4$ Hz) kann das Signal bei 183.30 ppm eindeutig dem PhHC-Atom zugeordnet werden; die verbleibende Resonanz bei 171.05 ppm gehört demnach zum $(\text{EtO})_2\text{C}$ -Atom. Für die beiden Ethylgruppen findet man im Protonen-entkoppelten Spektrum nur zwei Signale (75.94 und 14.33 ppm); die chemische Verschiebung der CH_2 -Resonanz (75.94 ppm) belegt O-Et-Bindung. Abkühlen der Meßprobe auf -54°C führt zu einem breiten Koaleszenzsignal bei 75.67 ppm. Unterhalb dieser Temperatur, z.B. bei -91°C , findet man dann Aufspaltung zu zwei scharfen, intensitätsgleichen Signalen (CH_2 : 76.46 und 74.41; CH_3 : 14.60 und 14.09 ppm). Bei tiefen Temperaturen sind folglich die beiden Ethylreste nicht mehr äquivalent. Als Grundzustandsstruktur kann somit die 2-Azaalleniumform A ausgeschlossen werden, da bei dieser aus Symmetriegründen (C_s -Symmetrie) besagte Ethylgruppen stets äquivalent wären. Dagegen passen die planare allylische Anordnung B (C_s -Symmetrie) und die verdrehte Form C (C_1 -Symmetrie; Kompromiß aus

A und B), die ^{13}C -NMR-spektroskopisch nicht voneinander unterschieden werden können, zu den Spektren bei tiefen Temperaturen.



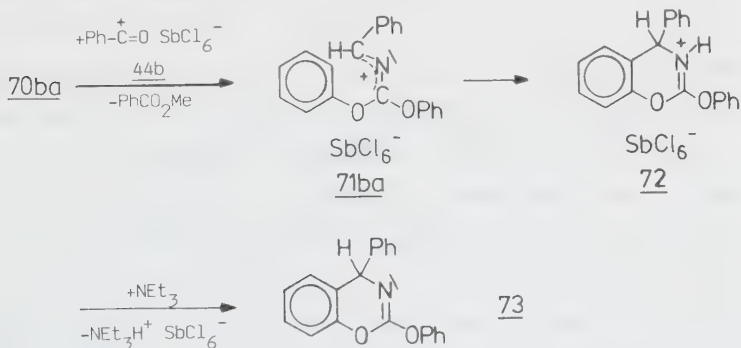
Die intensive, strukturierte IR-Bande bei 1610 (Nujol) bzw. 1600 cm^{-1} (CH_2Cl_2), die wir der CNC-Gerütschwingung zuordnen, betont den allylischen Charakter im Kation von 71aa (s. Kap. C.3.2.1.; eine Wellenzahl von 1610 cm^{-1} korreliert nach Formel 2 mit einem CNC-Bindungswinkel von 119°). Aus diesem Grund schlagen wir Form B als Grundzustandsstruktur für 71aa vor.

Für die Äquilibrierung der Ethylgruppen bei höheren Temperaturen vermuten wir eine schnelle Automerisierung der Form B. Aus der beobachteten Signalaufspaltung (-91°C : $\Delta\nu=206.0\text{ Hz}$) und der Koaleszenztemperatur ($T_c=219\text{ K}$) läßt sich für einen solchen Äquilibrierungsprozeß nach Formel 1 (Kap. C.2.3.5.) eine Barriere von $\Delta G^\ddagger_{219}=10.0\text{ kcal/mol}$ abgeschätzt werden. Als Übergangszustand schlagen wir eine Struktur der Form A vor.

Den quantenmechanischen Rechnungen am Grundkörper 20 zufolge ist die 2-Azaalleniumstruktur nur um 2 kcal/mol günstiger als die entsprechende 2-Azaallylform. Dabei sind Substituenteneinflüsse sowie durch Lösungsmittel und Anionen verursachte Effekte nicht berücksichtigt. Angesichts der geringen Energieunterschiede ist es jedoch gut vorstellbar, daß die

obengenannten Parameter eine Bevorzugung der Allylform ermöglichen, wie sie auch im umgekehrten Sinne zur Einnahme einer Allenstruktur (65) führen können.

Die Umsetzung von 70ba mit Benzoyliumsalz 44b erfolgt analog zu der von 70aa. Aus der Reaktionslösung läßt sich mit CCl_4 ein Salz ausfällen (FD-MS: $m/e=302$, 100%), das äußerst zersetzlich ist, weswegen weder Reinigung noch eine ausreichende spektroskopische Charakterisierung erfolgen konnte. Die Substanz läßt sich erstaunlicherweise mit Triethylamin zu einer stabilen Neutralverbindung deprotonieren, die nach Umkristallisieren aus Benzol/n-Hexan in Form farbloser Kristalle (Smp. $136-138^\circ\text{C}$, Ausb. 51%) erhalten wird.



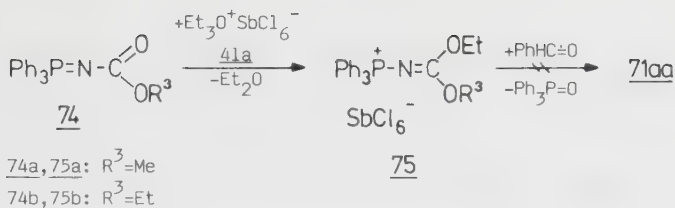
Massenspektrum, C,H,N-Analyse, IR-Spektrum ($\nu(\text{C}=\text{N})$: 1700 cm^{-1}) sowie Zahl, Lage und Multiplizität der ^{13}C -NMR-Signale (man erhält z.B. fünf Singulets) passen zu der für das Produkt vorgeschlagenen heterocyclischen Struktur 73. Weiterhin findet sich im ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl_3 , RT) neben dem Aromatenmultipllett nur noch ein Singulett bei 5.65

ppm (Integrationsverhältnis 14:1), das dem NC-H-Proton zuzuordnen ist. Die vergleichbare CH-Gruppe in Verbindung 68 zeigt in guter Übereinstimmung dazu ein Signal bei 5.85 ppm. Bei dem isolierten Salz handelt es sich demnach vermutlich um den N-protonierten Heterocyclus 72 und nicht um das dazu Isomere 71ba. Am C=N-Kohlenstoff Phenoxy-substituierte 4H-1,3-Benzoxazine sind unseres Wissens nach bisher in der Literatur nicht beschrieben (vgl. hierzu Lit. ¹⁵¹).

Die Bildungsweise von 73 ist unschwer zu verstehen; durch Abstraktion der Methoxygruppe aus 70ba entsteht das eigentlich gewünschte Produkt 71ba. In einer intramolekularen elektrophilen Substitutionsreaktion wird einer der aktivierten Phenylringe in ortho-Stellung vom Iminiumkohlenstoffatom angegriffen (vgl. Vilsmeier-Reaktion ¹⁵²), wobei der dazu nötige 6-gliedrige Übergangszustand durch die Abwinkelung des CNC-Gerüsts in 71ba begünstigt wird. Das dabei entstandene Proton führt dann zum N-protonierten Benzoxazin 72, aus dem 73 durch Deprotonierung freigesetzt werden kann.

Analoge Umsetzung und Aufarbeitung von 70bb führt zu Gemischen (nach DC mindestens 6 Produkte, Laufmittel: Benzol; vgl. hierzu Kap. C.2.3.2.); der Ansatz wurde deshalb nicht weiter verfolgt.

Im Gegensatz zu den N-Methylencarbamaten 59 reagieren die einfach zugänglichen N-Carbalkoxyphosphonimine 74 ⁶⁴ mit Triäthylxoniumsalz 41a glatt und in hohen Ausbeuten zu den stabilen, gut kristallisierenden Phosphoniumsalzen 75 (75a: Smp. 125-127°C, Ausb. 91%; 75b: Smp. 128-130°C, Ausb. 94%).



O-Alkylierung wird durch die chemischen Verschiebungen der Ethyl-CH₂- bzw. CH₃-Kohlenstoffe im ¹³C-NMR-Spektrum belegt (75a: δ(CH₂)=69.47, δ(CH₃)=59.30; 75b: δ(CH₂)=69.35 ppm; 25.15 MHz, CDCl₃, RT). Der Versuch, 75b mit Benzaldehyd in einer Wittig-analogen Reaktion zu Salz 71aa umzusetzen, scheiterte jedoch. Nach 7d Kochen unter Rückfluß in Methylenchlorid konnten nur die unveränderten Edukte zurückgewonnen werden (vgl. Kap. C.2.3.4.).

Zu 75 eng verwandte Salze wurden erstmals von Schmidpeter et al. (auf einem anderen Weg) hergestellt ⁹⁵.

Versuche von Jochims et al. ⁴⁴, 1,1-Dialkoxy-2-azapropenyliumsalze aus 1-Oxo-3-aza-butatrieniumsalze 24 und Kohlen säureestern herzustellen, erwiesen sich als vergeblich.

Die zu den 1,1-Dialkoxy-2-azapropenyliumsalzen analogen Stickstoffverbindungen, die 1,1-Diamino-2-azapropenyliumsalze, konnten in großer Anzahl von Jochims et al. 99,150,153,154 hergestellt werden. Sie zeigen wie Salz 71aa ausgeprägten 2-Azaallylcharakter. Im IR-Spektrum bewegen sich die Bandenlagen für die CNC-Gerüstschiwingung von 1550-1680 cm⁻¹, wobei am kurzwelligen Ende des Bereichs nur Verbindungen mit einer Häufung von sterisch anspruchsvollen

Gruppen im Kation absorbieren. Im Festkörper manifestiert sich der allylische Charakter durch CNC-Bindungswinkel (127-129⁰, 3 Beispiele ^{153,154}), die sehr nahe am Idealwert der Allylanordnung von 120⁰ liegen.

C.5. 1,1,3-Trialkoxy-2-azapropenyliumsalze

Durch Einführung einer weiteren Alkoxygruppe an das $C\overset{+}{N}C$ -Gerüst der 1,1- bzw. der 1,3-Dialkoxy-2-azapropenyliumsalze gelangt man zu den 1,1,3-Trialkoxy-2-azapropenyliumsalzen, deren Synthese und Strukturaufklärung Inhalt dieses Kapitels ist. Trotz der geringen Erfolge bei der Synthese der geminal dialkoxysubstituierten Verbindungen 65 wollen wir unser Herstellungskonzept - regioselektive O-Alkylierung der $C=O$ -Gruppe in Molekülen mit $C=N-C=O$ -Gerüst mit Oxoniumsalzen - weiter erproben. Als potentielle Vorstufen zur Darstellung der Titelverbindungen sind auf Grund ihres Substitutionsmusters demnach zwei Substanzklassen geeignet, nämlich die zueinander isomeren N-Carbalkoxy-imidsäure-alkylester und die N-Acyl-iminokohlensäure-dialkylester

C.5.1. N-Carbalkoxy- und N-Carbphenoxylimidsäure-alkylester

C.5.1.1. Literaturübersicht

Das erste stabile Derivat dieser Verbindungsklasse wurde von Wheeler und Walden ¹¹³ gegen Ende des letzten Jahrhunderts durch Umsetzung von Benzimid säuremethylester mit Chlorameisensäureethylester (Molverhältnis 2:1) hergestellt, wobei ein Äquivalent Imidat zum Binden des bei der Reaktion entstehenden Chlorwasserstoffes dient. Beträchtliche Ausbeute-steigerungen lassen sich bei unverändertem Syntheseweg - Acylierung von Imidaten mit Chlorameisensäureestern - erzielen, wenn eine sterisch anspruchsvolle Hilfsbase wie 2,4,6-Trimethylpyridin 62 zugesetzt wird ^{111,112}. Diese fängt das anfallende HCl ab, ohne mit dem Chlorameisensäureester zu

reagieren (vgl. Kap. C.4.1.2.).

Ein alternatives Darstellungsverfahren ist die katalysierte Kondensation von Orthoestern mit Urethan, das von Gompper¹⁵⁵ und Grakauskas¹⁵⁶ mit Erfolg angewendet wurde (s. hierzu den nächsten Abschnitt). Eine Ausweitung dieser Methode auf weitere Derivate scheint jedoch durch die beschränkte Zugänglichkeit der dazu nötigen Orthoester nur schwer möglich.

In geringen Ausbeuten entstehen N-Carbalkoxyimide bei der Palladium-katalysierten Umsetzung von Allylethern mit Azidoformiaten¹⁵⁷.

Im Reaktionsverhalten sind die N-Carboxyimidsäureester den N-Acylverbindungen 45 (Kap. C.3.1.1.) äußerst ähnlich. Der Umstand, daß pro Molekül zwei nucleophile Zentren - das Kohlenstoffatom des C=N- und das des C=O-Systems - vorhanden sind, wird bei Umsetzungen mit Bisnucleophilen zur Herstellung einer breiten Palette von 5- und 6-gliedrigen Heterocyclen genutzt¹⁵⁵. Als Bisnucleophile sind u.a. Harnstoffe¹⁰⁷, Hydrazine und Hydroxylamin^{109,111} sowie Cyanoacetamide¹¹² eingesetzt worden. Über Cycloadditionsreaktionen sowie über Umsetzungen von Elektrophilen mit N-Carboxyimidsäureestern wird unseres Wissens nach in der Literatur nicht berichtet.

C.5.1.2. Synthese der N-Carbalkoxy- und N-Carbphenoxyimidsäure-alkylester

Als Darstellungsverfahren für die N-Carbalkoxy- und N-Carbphenoxyimidsäure-alkylester 76 (N-Carboxy-alkylimide, N-

(Alkoxymethylen)carbaminsäureester) haben wir die Acylierung von Imidsäure-alkylestern mit Chlorameisensäureestern gewählt, da diese die meisten Variationsmöglichkeiten bezüglich des Substitutionsmusters verspricht.

Die Synthese und Reinigung der Derivate 76a-f gelingt problemlos nach dem von Soto et al.¹¹¹ publiziertem Verfahren, bei dem die freien Benzimidsäure-alkylester 39fa-fc mit überschüssigem Chlorameisensäureester 61 und 2,4,6-Trime-thylpyridin 62 (24h Kochen unter Rückfluß in n-Hexan; Methode A, s.Tab.22) umgesetzt werden; die Ausbeuten betragen dabei 57-94%. Noch vorhandene Edukte verhindern jedoch die sofortige Kristallisation der Rohprodukte von 76d,f; sie kann erst nach vorheriger Kurzwegdestillation erfolgen. Diese Komplikation kann durch äquimolaren Einsatz der drei Edukte bei sonst unveränderten Reaktionsbedingungen (Methode B) umgangen werden (Gl.12-14).

Die Darstellung aus den Imidat-hydrochloriden 40 (1 Äquivalent 40, 2 Äquivalente 62, 1 Äquivalent 61; Methode C), bei der die Imidsäureester 39 in situ freigesetzt und vom Acylierungsreagens abgefangen werden (vgl. Kap. C.3.1.1.), gelingt z.B. problemlos für die Benzimidsäurederivate 76b,f, ebenso wie für tert.-Butylderivat 76h. 76g,j sind auf diese Weise auch zugänglich (Gl.15-17), doch erschweren bei der Destillation mit übergehende Basenreste sowie Nebenprodukte unbekannter Natur die Reindarstellung. Erst mehrmalige langsame Destillation über eine verspiegelte 10 cm-Vigreux-Kolonne liefert diese Verbindungen in akzeptabler Reinheit (76g: nach GC 93.7%ig, 76j: 96.0%ig), was die Ausbeuten

jedoch stark senkt.

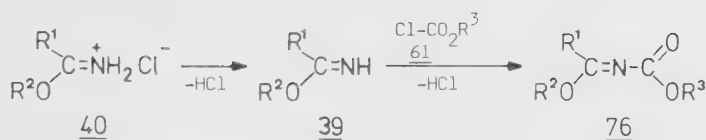
Ähnliche Verhältnisse finden sich bei der Synthese von Derivat 76i; durch Verwendung des gegenüber Pyridin 62 höher siedendem Dicyclohexylethylamins 77¹⁵⁹ können jedoch die Probleme bei der destillativen Reinigung weitgehend ausgeschlossen werden (Methode D, Gl.20; 76i: nach GC 98.4%ig); Verbindung 76i ist so in 52%iger Ausbeute erhältlich.

Prod.	Edukte	Smp. (°C)	Ausb.	Methode	IR (CCl ₄ , cm ⁻¹)		¹³ C-NMR(CDCl ₃ , ppm)	
		Sdp. (°C/Torr)			ν(C=O)	ν(C=N)	δ(C=O)	δ(C=N)
<u>76a</u>	<u>39fa, 61b</u>	82-85/0.05 ^{a)}	66%	A	1715	1675	163.04	160.83
<u>76b</u>	<u>39fb, 61a</u>	95-96/0.1 ^{b)}	86%	A	1720	1670	162.50	161.32
	<u>40fb, 61a</u>		72%	C				
<u>76c</u>	<u>39fb, 61b</u>	85-89/0.05	94%	A	1720	1670 ^{c)}	162.50	160.83
<u>76d</u>	<u>39fb, 61c</u>	145-165/0.2	57%	A	1745	1660	164.26	159.56
	<u>39fb, 61c</u>	60(Benzin)	75%	B				
<u>76e</u>	<u>39fc, 61a</u>	75/0.1	79%	A	1715	1660	161.87	161.20
<u>76f</u>	<u>39fc, 61c</u>	140-160/0.03	88%	A	1740	1665/55	163.04	158.99
	<u>39fc, 61c</u>	80(n-Hexan)	86%	B				
	<u>40fc, 61c</u>		78%	C				
<u>76g</u>	<u>40db, 61b</u>	93-97/14	21%	C	1705	1675	167.94	159.96
<u>76h</u>	<u>40db, 61c</u>	96-102/0.7	83%	C	1725	1675	168.81	157.68
<u>76i</u>	<u>40ca, 61b</u>	77-80/14	52%	D	1705	1665	172.31	161.10
<u>76j</u>	<u>40ca, 61c</u>	80-82/0.5	41%	C	1735/25	1665	173.64	159.38
<u>76k</u>		85/17 ^{d)}	53%	Lit. ¹⁵⁶	1715	1675	167.30	161.26

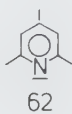
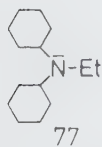
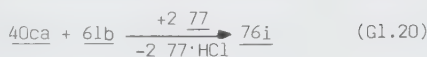
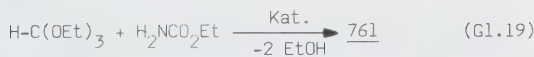
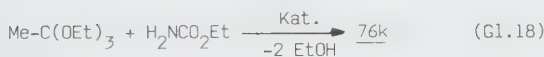
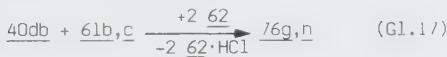
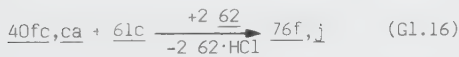
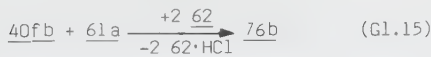
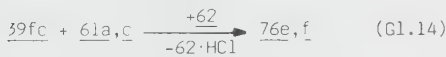
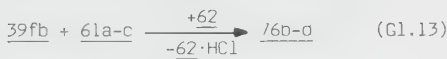
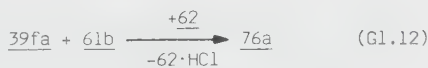
a) Lit.113: Sdp. 155/14; b) Lit.111: Sdp. 92/0.03, Ausb. 86%; c) Lit.125: IR (CCl₄) 1665, 1712; d) Lit.156: Sdp. 90-91/25, Ausb. 66%.

Meth. A: Produkt 76 aus Imidat 39, Chlorameisensäureester 61 und α-Collidin 62 (Molverh.: 1.5:2.25:2); Meth.B: wie A (Molverh.: 1:1:1); Meth.C: Produkt 76 aus Imidat·HCl 40, Chlorameisensäureester 61 und α-Collidin 62 (Molverh.: 1:1:2); Meth.D: Produkt 76i aus Imidat·HCl 40ca und Chlorameisensäureester 61c und Dicyclohexylethylamin 77 (Molverh.: 1:1:2).

Tab.22: Darstellungsmethoden, Schmelz- und Siedepunkte, Ausbeuten und spektroskopische Daten der Verbindungen 76.



<u>39,40</u>	<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>61</u>	<u>R³</u>	<u>76</u>	<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>R³</u>	<u>76</u>	<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>R³</u>
<u>fa</u>	Ph	Me	<u>a</u>	Me	<u>a</u>	Ph	Me	Et	<u>g</u>	t-Bu	Et	Et
<u>fb</u>	Ph	Et	<u>b</u>	Et	<u>b</u>	Ph	Et	Me	<u>h</u>	t-Bu	Et	Ph
<u>fc</u>	Ph	i-Pr	<u>c</u>	Ph	<u>c</u>	Ph	Et	Et	<u>i</u>	i-Pr	Me	Et
<u>db</u>	t-Bu	Et			<u>d</u>	Ph	Et	Ph	<u>j</u>	i-Pr	Me	Ph
<u>ca</u>	i-Pr	Me			<u>e</u>	Ph	i-Pr	Me	<u>k</u>	Me	Et	Et
<u>ab</u>	Me	Et			<u>f</u>	Ph	i-Pr	Ph	<u>l</u>	Et	Et	



Acetimidssäurederivat 76k ist nach Methode C nur in geringen Ausbeuten (14%) in stark verunreinigtem Zustand erhältlich; es ist wesentlich einfacher aus Urethan und Orthoessigsäure-triethylester unter Säurekatalyse ¹⁵⁶ zu gewinnen (Gl.18). Die Darstellung der Formimidssäureverbindung 76l (Gl.19) ist ebenfalls literaturbekannt ¹⁵⁵; trotz redlicher Bemühung konnte die Synthese jedoch nicht reproduziert werden. In Tab.22 sind physikalische und spektroskopische Daten, Ausbeuten und die zur Herstellung angewandten Prozeduren zusammengefaßt.

C.5.1.3. Spektroskopie

Die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen 76 sind wenig charakteristisch; sie leisten dennoch gute Dienste bei der Reinheitskontrolle der Produkte.

Im IR-Spektrum (in CCl₄) zeigen die Carbaminsäurederivate 76 zwei charakteristische, intensive Absorptionen im Bereich von 1705-1745 cm⁻¹ und 1655-1675 cm⁻¹ (s. Tab.22). In Analogie zu den N-Acyliminen und -imidaten 35 bzw. 45 sowie N-Methylencarbaminsäureestern 63 ordnen wir ohne weiteren Beweis die Banden bei den höheren Wellenzahlen der C=O-, die verbleibenden der C=N-Valenzschwingung zu. Die für N-Methylencarbamate 63 und 76 gefundenen C=O-Bandenlagen (63: 1715-1745 cm⁻¹; s. Kap. C.4.1.3.) decken sich in hervorragender Weise; ebenso ist eine gute Übereinstimmung zwischen den C=N-Absorptionen von 76 und denen der N-Acylimidate 45 (45: 1635-1680 cm⁻¹; vgl. hierzu Kap. C.3.1.2.) festzustellen. Die bezüglich der Vergleichverbindungen (Carbaminsäureester

bzw. Alkylimidate) gemachten Beobachtungen sind bei 76 und 63 bzw. 45 trend- und größenordnungsmäßig die gleichen; sie können in den oben genannten Kapiteln nachgelesen und auf 76 übertragen werden.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 25.15 MHz, RT) findet man für die Verbindungen 76 zwischen 157 und 174 ppm zwei Signale, die den Kohlenstoffatomen des $\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{O}$ -Gerüsts zuzuordnen sind; die Differenzen in den chemischen Verschiebungen zwischen diesen beiden Peaks sind sehr klein und betragen oft nur wenige ppm, was eine Zuordnung bislang unmöglich macht. Es scheint jedoch bemerkenswert, daß die vergleichbaren $\text{C}=\text{O}$ -Signale der Carbamate 63 (160-164 ppm, s. Kap. C.4.1.3.) und die $\text{C}=\text{N}$ -Resonanzen von 45 (154-169 ppm, s. Kap. C.3.1.2.) zusammengenommen eine ähnliche Resonanzlage zeigen, wie die für 76 gefundene.

Aus den erhaltenen spektroskopischen Daten ist es nicht möglich, auf die Struktur der Verbindungen 76 in Lösung zu schließen (vgl. Kap. C.3.1.2.). Abkühlen von Meßproben der Derivate 76d (CDCl_3 , 25.15 MHz, -55°C) und 76k ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CFCl}_3$, 100.4 MHz, -101°C) im ^{13}C -NMR-Spektrometer bringen keine signifikanten Veränderungen gegenüber den Raumtemperatur-Spektren. So ist es nicht möglich, zu unterscheiden, ob es sich bei den Verbindungen 76 um strukturflexible oder "starre" Moleküle (vgl. hierzu Kap. B.2.2.) handelt; die Meßergebnisse sind sowohl mit einem System vereinbar, das für die Isomerisierung um die $\text{C}=\text{N}$ - und $\text{C}-\text{N}$ -Bindung sehr niedrige Barrieren besitzt, als auch mit einem solchen, das hohe Aktivierungsenergien für diese Prozesse zeigt.

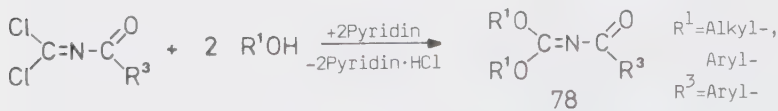
Nach ab initio-Ergebnissen (3-21G) beträgt die Barriere für die Rotation um die C-N-Bindung im Grundkörper (14) der Verbindungen 76 nur 4.83 kcal/mol.

C.5.2. N-Acyliminokohlensäure-diester

C.5.2.1. Literaturübersicht und Synthese

Die N-Acyliminokohlensäure-diester 78 stellen Konstitutionsisomere zu den Carboxyimidaten 76 dar. Sie zeichnen sich durch die Atomreihung $(-O)_2C=N-C=O$ aus. Ihr chemisches Reaktionsverhalten ist bislang wenig untersucht; Hydrolyse von 78 führt zu N-Acyl-carbamaten ($R^3CO-NH-CO_2R^1$), mit überschüssigem Alkohol reagieren die Verbindungen 78 zu Carbonsäureamiden R^3CONH_2 und den entsprechenden Orthokohlensäureestern ¹⁶⁰.

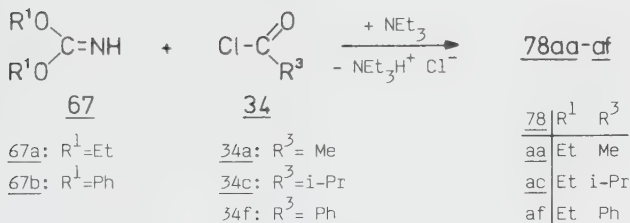
Für die Darstellung sind zwei unterschiedliche Wege bekannt. Durch Alkohololyse von N-arylierten Phosgenimininen konnten verschiedene Derivate von 78 in guten Ausbeuten (54-78%) erhalten werden ¹⁶⁰.



Bende et al. ^{161,162} konnten ausgehend von Diethyliminocarbonat 67a durch Acylierung mit Säurechloriden 34 einige wenige Derivate von 78 herstellen, wobei NEt_3 als Hilfsbase eingesetzt wird.

Auch wir haben diesen Syntheseweg eingeschlagen und in enger Anlehnung an die Literaturvorschrift ¹⁶¹ die drei Derivate

78aa-af hergestellt. Dabei werden äquimolare Mengen an 67a, Triethylamin und des entsprechenden Säurechlorides 34 in CCl_4 gemischt und 24h bei RT gerührt. Nach Abtrennen des $\text{NEt}_3\text{H}^+\text{Cl}^-$ -Niederschlages und Abziehen des Lösungsmittels werden die Rohprodukte destillativ gereinigt. Die Produkte 78aa-af fallen als farblose Flüssigkeiten in guten Ausbeuten (71-83%; s. Tab.23) an.



	Smp. (°C)	Ausb.	IR (CCl ₄ , cm ⁻¹)		¹³ C-NMR (CDCl ₃ , ppm)	
	Sdp. (°C/Torr)		(C=O)	(C=N)	(C=O)	(C=N)
<u>78aa</u>	103-105/16 ^{a)}	71%	1715/05	1660	182.43	150.34
<u>78ac</u>	99-102/14	83%	1705	1660	189.14	150.25
<u>78af</u>	120/0.1 ^{b)}	81%	1655		175.70	152.37
<u>67a</u>	42-45/14 ^{c)}	50%	-	1650	-	159.53
<u>67b</u>	54 (Benzin) ^{d)}	66%	-	1680	-	159.32

a) Lit.161: Sdp. 110-111/15, Ausb. 87%; b) Lit.161: Sdp. 134/2, Ausb. 70%; c) Lit.164: Sdp. 40/12, Ausb. 52%; d) Lit.165: Smp. 55 (Benzin).

Tab.23: Schmelz- und Siedepunkte, Ausbeuten und spektroskopische Daten der Verbindungen 78 und 67.

Iminocarbonat 67a ist auf einfache Weise durch Reduktion von N-Chlor-iminokohlensäure-diethylester mit $\text{KOH/As}_2\text{O}_3$ in 50%-iger Ausbeute zugänglich ¹⁶⁴; die N-Chlorverbindung ist ihrerseits problemlos in einer Eintopfreaktion (Einleiten von HCl -Gas in eine wäßrige Lösung von NaOH , KCN und EtOH) erhältlich ¹⁶³.

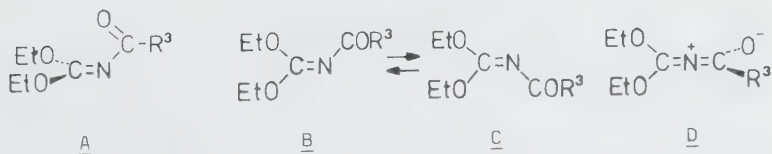
Diphenyliminocarbonat 67b entsteht bei der Reaktion von äquimolaren Mengen an Phenol, Natriumphenolat und Bromcyan in 66%iger Ausbeute ¹⁶⁵ (s. Tab.23). Im Gegensatz zu 67b entstehen bei nach obigem Schema durchgeführten Acylierungsreaktionen aus 67b aus noch ungeklärten Gründen komplexe Gemische, in denen neben dem gewünschten Produkt stets größere Mengen von Carbonsäureester $\text{R}^3\text{CO}_2\text{R}^1$ und Cyanursäure-triphenylester spektroskopisch (IR,MS) nachweisbar sind. Eine genaue Untersuchung der weiteren Nebenprodukte steht noch aus.

C.5.2.2. Spektroskopie

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (25.15 MHz, CDCl_3) der Verbindungen 78 findet man bei tiefem Feld (150-189 ppm, s. Tab.23) zwei von den restlichen Peaks deutlich abgesetzte Signale, die zu den Kohlenstoffatomen des $\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{O}$ -Gerüsts gehören. In Analogie zu den N-Acyliminen und -imidaten 35 und 45 (Kap. C.2.1.3., C.3.1.2.) schlagen wir die Zuordnung der Signale bei 175-189 ppm für die $\text{C}=\text{O}$ -Atome vor; demnach gehören die Resonanzen bei 150-152 ppm zum $\text{O}_2\text{C}=\text{N}$ -Atom. Wiederum macht man die Beobachtung, daß der Ersatz eines Protons im $\text{C}=\text{N}$ -System (hier in 67a) durch eine elektronenziehende Gruppe ($-\text{COR}^3$)

zu einer Hochfeldverschiebung des C=N-Signals führt (67a: 159.53; s. Tab.23).

Die Verbindungen 78aa-af zeigen bei RT im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum jeweils nur die Signale einer Ethylgruppe; im Tieftemperaturspektrum (^{13}C -NMR, 100.4 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CFCI}_3$, -101°C) von Methylderivat 78aa sind gegenüber dem RT-Spektrum keine signifikanten Änderungen festzustellen. Die an 78aa gemachten Beobachtungen lassen sich mit zwei gegensätzlichen Vorstellungen vereinbaren. Einmal kann eine "starre" Struktur der Form A mit C_s -Symmetrie, bei der das planare COR^3 -System senkrecht zu der von der $\text{O}_2\text{C}=\text{N}$ -Einheit aufgespannten Fläche steht, als Ursache für das oben beschriebene Phänomen angesehen werden. Andererseits kann Äquilibrierung der Ethylgruppen auch durch einen dynamischen Prozeß hervorgerufen werden; dies kann z.B. durch eine bezüglich der NMR-Zeitskala schnelle Automerisierung der planaren Anordnungen B und C geschehen. Für eine solche Isomerisierung ist ein zitterionischer, allenartiger Übergangszustand der Form D gut vorstellbar (vgl. Kap. B.2.2.). Auf Grund der erhaltenen spektroskopischen Daten ist jedoch eine Differenzierung zwischen beiden Möglichkeiten nicht gegeben.



Für N-Benzyl-iminokohlensäure-dimethylester wird eine relativ hohe Barriere von 19.3 kcal/mol für die Äquilibrierung der Methylgruppen gefunden, wobei als Mechanismus Inversion

am Stickstoffatom mit einem zu D analogen Übergangszustand feststeht. Eine Phenylgruppe ist gegenüber dem Benzylrest besser zur Delokalisierung der im zwitterionischen Übergangszustand auftretenden negativen Partialladung geeignet. Dementsprechend findet man bei N-Phenylsubstitution eine Absenkung der Aktivierungsenergie gegenüber dem Benzylanalogum um 5 kcal/mol auf 14.3 kcal/mol²⁵.

Aus dem gleichen Grund sollte man bei N-Acyl- gegenüber N-Phenylsubstitution eine nochmalige Absenkung der Barriere erwarten, weshalb wir der Interpretation, die Verbindungen 78 als dynamische, strukturflexible Systeme anzusehen, den Vorzug geben, gegenüber einer Betrachtungsweise von 78 als "starre", strukturstabile Einheit.

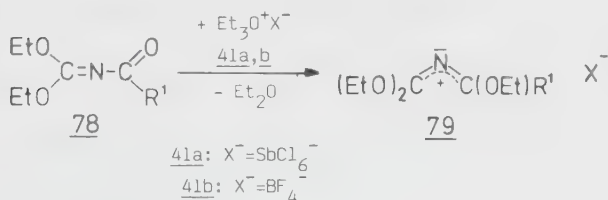
C.5.3. Synthese und Spektroskopie der 1,1,3-Trialkoxy-2-azapropenyliums Salze

C.5.3.1. Synthese

Eine Auswahl der hergestellten N-Carboxyimid-säure-alkylester 76 sowie die N-Acyliminokohlensäure-dieethylester 78aa-af wurden mit äquimolaren Mengen an Triäthylxoniumsalz 41a bzw. 41b in chlorierten Kohlenwasserstoffen (1,2-Dichlor-ethan, CH_2Cl_2) bei Raumtemperatur umgesetzt. Der Reaktionsverlauf wird IR-spektroskopisch direkt durch die Intensitätsabnahme der C=N- und C=O-Eduktbanden an Hand der Reaktionslösung verfolgt. Nach 17-20h Umsetzungsdauer ist die Alkylierung vollständig abgelaufen. Die anschließende Kristallisation der Rohprodukte bereitet meist große Schwierigkeiten, und erfordert bisweilen viel Geduld und Erfahrung.

Die so gewonnenen Salze 79 sind farblose, kristalline Feststoffe, die in Ausbeuten von 70-96% in reiner Form erhalten werden.

Bei den isolierten Substanzen handelt es sich nach FD-Massenspektren, C,H,N-Analysedaten und ^1H -NMR-Spektren um Monoalkylierungsprodukte von 78 bzw. 76.



	R ¹	X ⁻	Ausb.	Smp. (°C, Zers.)
<u>78af, 79a</u>	Ph	SbCl ₆ ⁻	76%	80-82
<u>78aa, 79b</u>	Me	SbCl ₆ ⁻	85%	59-61
<u>78ac, 79e</u>	i-Pr	SbCl ₆ ⁻	81%	40-42
<u>78af, 79g</u>	Ph	BF ₄ ⁻	96%	71-74



	R ¹	R ²	R ³	Ausb.	Smp. (°C, Zers.)
<u>76c, 79a</u>	Ph	Et	Et	81%	80-82
<u>76k, 79b</u>	Me	Et	Et	92%	59-61
<u>76e, 79c</u>	Ph	i-Pr	Me	70%	93-95
<u>76g, 79d</u>	t-Bu	Et	Et	73%	62-64
<u>76i, 79f</u>	i-Pr	Me	Et	71%	51-53

O-Alkylierung des Carbonylsauerstoffs kann für die Salze 79a,b auf elegante und einfache Weise sichergestellt werden. Aus den zueinander isomeren Edukten 78af und 76c bzw. 78aa und 76k entstehen bei der Umsetzung mit Oxoniumsalz 41a gleiche Produkte, wie durch Übereinstimmung der verglichenen ^1H -NMR- und IR-Daten sowie der Schmelzpunkte belegt wird. Gleiche Produkte können jedoch ausschließlich gebildet werden, wenn sowohl in 78af (78aa) als auch in 76c (76k) Alkylierung des C=O-Sauerstoffatoms zu dem Trialkoxysalz 79a (79b) stattgefunden hat.

Die chemischen Verschiebungen der Methylengruppen in 79 (25.15 MHz, CDCl_3) liegen bei 68.8-73.3 ppm; dieser Bereich stimmt sehr gut mit den chemischen Verschiebungen überein, die man für Ethoxy- CH_2 -Atome in den bisher beschriebenen mono- und dialkoxysubstituierten 2-Azapropenylumsalzen findet. Das iso-Propoxy-CH-Kohlenstoffsignal in 79c (81.48 ppm) und die Methoxy-C-Resonanzen in 79c,f (61.58, 59.59 ppm) liegen ebenfalls in dem gleichen Bereich, in dem die Signale für analoge Gruppierungen in 1-Alkoxy- und 1,3-Dialkoxy-2-azapropenylumsalze zu finden sind (s. hierzu Kap. C.2.3.5., C.3.21. und C.4.3.).

N-Alkylierung der N-Acyliminocarbonate 78 kann aus zwei weiteren Gründen als unwahrscheinlich erachtet werden. Fujisawa und Mukaiyama¹⁶⁶ haben gezeigt, daß N-Acyl-N-phenyl-(dialkoxymethylen)ammoniumsalze nicht beständig sind; sie stabilisieren sich durch Umlagerungs- bzw. Ringschlußreaktionen. Dagegen lassen sich die entsprechenden Dithioderivate isolieren; in ihren IR-Spektren treten intensive,

scharfe Banden bei ca. 1700 cm^{-1} auf, die der C=O-Valenzschwingung zugeordnet werden ¹⁶⁷. Die aus den Verbindungen 78 hergestellten Derivate 79a,b,e und g zeigen aber keine Absorptionen im Bereich von $1605\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$.

Die Trialkoxysalze 79 sind im allgemeinen über Monate hinweg unzersetzt lagerbar (unter N_2 -Atmosphäre); lediglich die Kristalle des iso-Propoxyderivates 79c haben sich nach wenigen Wochen komplett zu einer schwarzen, teerigen Masse zer-
setzt; die erhöhte Kationenstabilität des iso-Propyl- gegen-
über dem Methyl- bzw. dem Ethylkation mag als Ursache hier-
für angesehen werden (vgl. Kap. C.2.3.2.).

Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Umsetzungen verläuft die Reaktion des Carbphenoxyderivates 76f mit Oxoniumsalz 41a nicht glatt. ¹H-NMR- und IR-Spektren des gelben, harzi-
gen Rohprodukts deuten auf starke Gemischbildung hin; defi-
nierte Verbindungen konnten nicht isoliert werden. Vermut-
lich reagiert 76f zuerst in gewohnter Weise unter Alkylie-
rung des C=O-Sauerstoffatoms; anschließende inter- bzw.
intramolekulare elektrophile Substitutionsreaktionen am ak-
tivierten Phenoxyrest - wobei Angriff über den iso-Propoxy-
methyleniminium-Kohlenstoff erfolgt - und daraus resultie-
rende Folgereaktionen mögen der Grund für den unsauberen
Verlauf der Alkylierungsreaktion sein (vgl. hierzu Kap.
C.4.3.).

C.5.3.2. Spektroskopie

In Tab.24 ist eine Auswahl von spektroskopischen Daten der Salze 79 zusammengestellt.

	IR ($\nu(\text{CNC})$, cm^{-1})		$^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, ppm)		Lösungsm.
	Nujol	CH_2Cl_2	$\delta(\text{OCN})$	$\delta(\text{NCO}_2)$	
<u>79a</u>	1595	1605, 1585	177.64	164.11	CDCl_3
<u>79b</u>	1605	1595	183.31	165.36	"-"
<u>79c</u>	1585	1595, 1570	177.79	163.92	"-"
<u>79d</u>	1655	1675	183.34	160.35	"-"
<u>79e</u>	1600	1605	187.59	164.23	"-"
<u>79f</u>	1585	1600	187.95	164.56	"-"
<u>79g</u>	1630	1595, 1575	176.95	164.02	"-"

Tab.24: Spektroskopische Daten von 79.

In den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren trifft man die Resonanzen der CNC^+ -Gerüstkohlenstoffatome in den Bereichen von 160-165 und 177-188 ppm an. In Analogie zu den 1-Alkoxy- und 1,3-Dialkoxy-2-azapropenyliumsalzen 42 und 47 (Kap. C.2.3.5., C.3.1.2.) ordnen wir die Absorptionen bei 160-165 ppm den $\text{R}^1(\text{R}^2\text{O})\text{CN}$ -Kohlenstoffatom zu; die Resonanzen bei tieferem Feld gehören (in guter Übereinstimmung mit den aus den Verbindungen 65, 66 erhaltenen Daten; Kap. C.4.2., C.4.3.) demnach zu dem O_2CN -Atom.

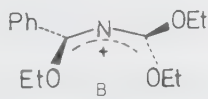
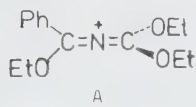
Die Frage nach der Grundzustandsstruktur der Verbindungen 79 in Lösung läßt sich mit Hilfe der IR- und NMR-Spektroskopie an geeignet substituierten Derivaten klären.

Die Triethoxysalze 79a, b, d, e und g zeigen bei RT im ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zwei unterschiedliche Ethylsignale (Intensitätsverhältnis: 2:1); wir ordnen die Signalgruppe mit der doppelten Intensität den beiden Ethoxyresten der Iminokohlensäuregruppierung, die verbleibende dem Ethoxysubstituen-

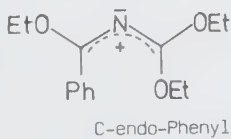
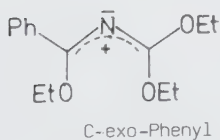
ten der Imidateinheit zu. Dies scheint durch die Spektren (^1H -, ^{13}C -NMR) der Verbindung 79f gerechtfertigt; die geminalen $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ -Reste geben ebenfalls nur eine Ethyl-Signalgruppe.

In den Tieftemperatur- ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von Derivat 79a spaltet das Ethylsignal der Diethoxymethylengruppe zu zwei unterschiedlichen Methylen- und Methylsignalen auf, so daß nun insgesamt drei unterschiedliche Ethylsignalgruppen zu beobachten sind.

Eine lineare, allenische Form A mit C_s -Symmetrie ist somit für Verbindung 79a als Grundzustandsstruktur auszuschließen, da die betroffenen, geminalen Ethylgruppen in einer solchen Anordnung stets äquivalent sind. Dagegen sind verdrehte, gewinkelte Strukturen der Form B (C_1 -Symmetrie) und planare, allylische Anordnungen der Form C (C_s -Symmetrie) im Einklang mit der in den NMR-Spektren bei tiefen Temperaturen beobachteten Signalzahl. B und C lassen sich NMR-spektroskopisch nicht schlüssig voneinander unterscheiden.



79a



Die für 79a beobachteten IR-Banden für die $\text{CNC}^{\star}$ -Gerüstschwingung von ca. 1600 cm^{-1} (entspricht nach Formel 2, Kap. C.3.2.1. einem CNC-Bindungswinkel von ca. 120°) betont den allylischen Charakter im Kation von 79a, weshalb wir als Grundzustandsstruktur Form C vorschlagen.

Nimmt man weiter an, daß im $\text{Ph}(\text{EtO})\text{CN}$ -Fragment von 79a die bei den Azapropenyliumsalzen 42d, 47db (im Festkörper; Kap. C.2.3.6., C.3.2.2.) bzw. in Methylbenzimidaten (in Lösung; ¹²⁹, Kap. C.3.1.2.) endo-Stellung des Phenylrestes verwirklicht ist, so gelangt man letztlich zu einer Bevorzugung der C-endo-Struktur (dabei ist die Ethylgruppe vermutlich s-cis-ständig bezüglich der C-O-Bindung orientiert).

Weitere Informationen zur Struktur der Verbindungen 79 lassen sich aus den NMR-Spektren von Derivat 79c gewinnen.

In Tab.25 sind die chemischen Verschiebungen der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von 79c bei -10°C und -96°C aufgeführt. Wie ersichtlich ist, spalten in beiden Spektren die Ethoxy- und Methoxysignale bei tiefen Temperaturen auf; im ^{13}C -NMR-Spektrum (-96°C) stellt man weiterhin eine Verdopplung der CNC-Gerüstkohlenstoffatom-Signale sowie eine Aufspaltung der $\text{C}_{\text{o/m}}$ -Phenylresonanzen gegenüber dem Spektrum bei -10°C fest. Die iso-Propylpeaks bleiben dagegen praktisch unverändert.

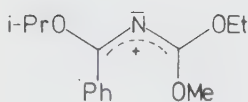
Wir interpretieren diese Befunde unter Weiterverfolgung der an Derivat 79a gewonnenen Erkenntnisse durch das Vorliegen zweier planarer Isomere, in denen die Phenylgruppe sich stets in endo-Stellung befindet, der Ethoxyrest sich aber einmal exo-ständig, das andere Mal endo-ständig orientiert. Aus den NMR-Signalintensitäten bei -96°C läßt sich folgern,

$^1\text{H-NMR}$: -96°C	-10°C	$^{13}\text{C-NMR}$: -96°C	-10°C
m, Ph 7.79-7.61	7.85-7.62	176.71	177.78 s, OCN
sept, OCH 5.50	5.57	176.49	
q, OCH_2 4.84	4.72	164.03	164.20 s, O_2CN
	4.49	163.53	
s, OCH_3 4.42	4.28	136.20	136.16 d, C_p
	4.01	129.52	
d, CH_3 1.49	1.56	129.29	130.10 d, $\text{C}_{o/m}$
t, CH_3 1.60	1.41	129.44	
	1.08	125.82	126.96 s, C_i
		80.30	81.39 d, OCH
		73.30	73.06 t, OCH_2
		71.19	
		61.81	61.53 q, OCH_3
		60.86	
		20.82	21.50 q, CH_3
		13.50	13.87 q, CH_3
		13.05	

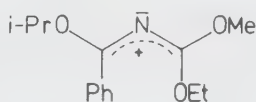
$^3\text{J}(\text{Et})=7.0 \text{ Hz}$

$^3\text{J}(\text{i-Pr})=6.3 \text{ Hz}$

Tab.25: ^1H - und ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen von 79c bei -96°C und -10°C (CD_2Cl_2 , 400 MHz bzw. 100.4 MHz).



79c



daß beide Isomere in etwa in gleicher Konzentration vorliegen (eine genaue Integration im ^1H -NMR-Spektrum ist wegen Überlappung der hierzu geeigneten Signale nicht möglich). Durch die räumlich große Entfernung zwischen den geminalen Alkoxyresten und der iso-Propylgruppe bleibt letztere in beiden Isomeren relativ unbeeinflusst. Ethoxy- und Methoxygruppen besitzen dagegen in den beiden Isomeren eine chemisch und magnetisch stark unterschiedliche Umgebung, was zu

der deutlichen Signalaufspaltung führt. Die iso-Propylresonanzen zeigen bei -96°C keine diastereotopen Aufspaltungen; dies schließt das Vorliegen des Kations in einer zu B analogen verdrehten Form zwar nicht völlig aus, macht dies jedoch unwahrscheinlich. Für die Äquilibrierung der geminalen Alkoxyreste bei höheren Temperaturen ist vermutlich eine schnelle Automerisierung (79a), bzw. Isomerisierung (79c) über energetisch niedrig liegende Barrieren verantwortlich. Als Übergangszustand für einen solchen Prozeß schlagen wir allenische Strukturen der Form A vor.

In Abb.14 ist die Temperaturabhängigkeit der Ethoxy- CH_2 -kohlenstoffsignale von Verbindung 79a im ^{13}C -NMR-Spektrum gezeigt. Aus der Signalaufspaltung (-96°C : $\Delta\nu=34.4\text{Hz}$) und der Koaleszenztemperatur ($T_c=-75^{\circ}\text{C}=198\text{K}$) läßt sich für einen solchen Prozeß nach Formel 1 (Kap. C.2.3.5.) eine Aktivierungsenergie von $\Delta G_{198}^{\ddagger} < 9.7 \text{ kcal/mol}$ abschätzen.

Die IR-Spektren der Verbindungen 79 (Tab.24) zeigen mit Ausnahme von tert.-Butylderivat 79d breite, strukturierte Banden im Bereich um 1600 cm^{-1} , die wir der CNC -Gerüstschwingung zuordnen (diese überlagern in 79a,c,g Aromatenbanden). In Abb.15 sind Ausschnitte aus den IR-Spektren von Verbindung 79e abgebildet. Der sterisch anspruchsvolle tert.-Butylrest in 79d verhindert vermutlich eine planare Anordnung des Kations und erzwingt die Einnahme einer verdrehten Anordnung mit gewissen allenischen Anteilen, was seinen Ausdruck in der Verschiebung der CNC -Schwingungsbande zu relativ hohen Wellenzahlen (Nujol: 1655 , CH_2Cl_2 : 1675 cm^{-1}) findet.

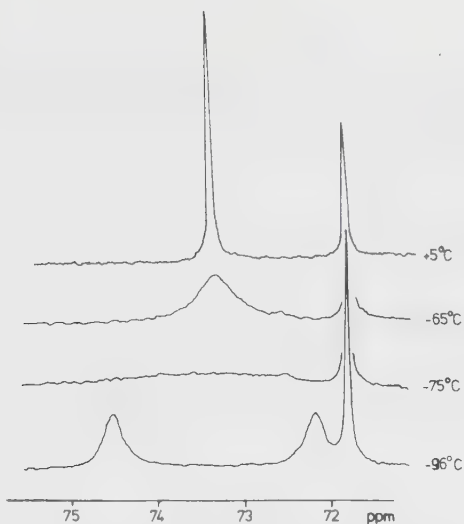


Abb.14: Temperaturabhängigkeit der $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ -Signale von Verbindung **79a** (^{13}C -NMR, 100.4 MHz, CD_2Cl_2).

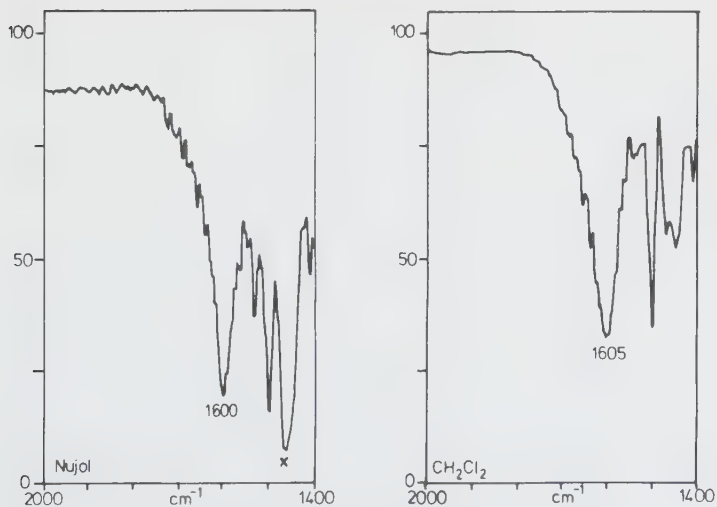


Abb.15: Ausschnitte aus den IR-Spektren (in Nujol, CH_2Cl_2) von Verbindung **79e**.

Die aus spektroskopischen Daten gefolgerte Strukturanordnung für 79 stimmt mit der aus ab-initio-Rechnungen am Grundkörper 21 erhaltenen Grundzustandsstruktur (Kap. B.2.2.) gut überein.

Die zu 79 analogen Stickstoffverbindungen, die 1,1,3-Triamino-2-azapropenyliumsalze konnten von Jochims und Mitarbeitern ⁹⁹ hergestellt (8 Beispiele) und spektroskopisch untersucht werden; ihre IR-Spektren weisen - wie auch bei den Salzen 79 - auf das Vorliegen von 2-Azaallyliumstrukturen hin.

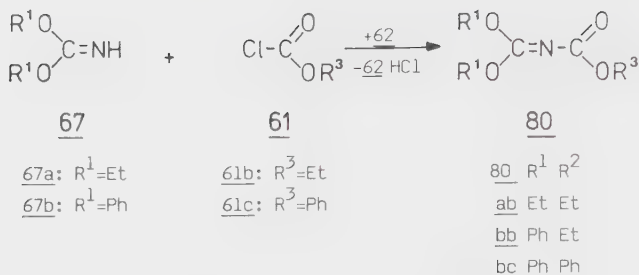
C.6. 1,1,3,3-Tetraalkoxy-2-azapropenyliumsalze

Die Titelverbindungen stellen mit vier Alkoxy substituenten am CNC^+ -Gerüst in der Reihe der 2-Azapropenyliumsalze die Substanzklasse mit der maximalen Zahl an Donorsubstituenten dar; sie lassen sich als "Acetale" des bisher noch nicht isolierten Salzes $\text{O}=\text{C}=\text{N}^+=\text{C}=\text{O} \quad \text{X}^-$ 28 betrachten.

Als potentielle Vorstufen für ihre Herstellung nach mittlerweile gewohntem Prinzip - O-Alkylierung des Carbonylsauerstoffatoms mit Oxoniumsalzen - bieten sich die N-Carboxyiminokohlensäure-diester 80 an.

C.6.1. Synthese der N-Carboxyiminokohlensäure-diester

Über die Verbindungsklasse der N-Carboxyiminokohlensäure-diester (N-Carboxy-iminocarbonate, N-(Dialkoxymethylen)carbaminsäureester) 80 ist bezüglich ihrer Darstellung und ihrem chemischen Reaktionsverhalten wenig bekannt. Bende et al. ¹⁶¹ beschreiben die Synthese von drei Derivaten ausgehend von Diethyliminocarbonat 67a durch Umsetzung mit den entsprechenden Chlorameisensäurealkylester 61 und Triethylamin als Hilfsbase (Ausb. 71-82%). Beim Versuch, die Literaturvorschrift für Derivat 80a zu reproduzieren, konnten jedoch nur Ausbeuten von ca. 20% an verunreinigtem Produkt erzielt werden, wobei noch große Mengen an nicht umgesetzten Iminocarbonat 67a nachweisbar sind. Vermutlich verläuft die katalytische Zersetzung des Chlorameisensäureethylesters (vgl. Kap. C.4.1.2.; Lit. ¹⁴²) wesentlich schneller als die N-Acylierung des Imniocarbonats 67a ab.



	Smp. (°C) Sdp. (°C/Torr)	Ausb.	IR(CCl ₄) ν(C=O) ν(C=N)		¹³ C-NMR(CDCl ₃) δ(C=O, C=N, ppm)	
<u>80ab</u>	121-122/12 ^a)	68%	1720	1680	160.05	154.89
<u>80bb</u>	150-180/0.15 ^b)	35%	1730	1700	159.10	151.80
	49-50(Benzin/Et ₂ O)					
<u>80bc</u>	83-85(n-Hexan)	68%	1750/40	1700	156.90	152.04

a) lit.161: Sdp. 120-125/14, Ausb. 82%; b) Kurzwegdestillation.

Tab.26: Siede- und Schmelzpunkte, Ausbeuten und spektroskopische Daten von 80.

Ersatz von Triethylamin durch die sterisch anspruchsvolle Base 2,4,6-Trimethylpyridin 62 (Reaktionsbedingungen: 27h Rühren bei Raumtemperatur in CCl₄) bringt eine deutliche Steigerung der Ausbeute sowie des Reinheitsgrades der Produkte. Verbindung 80ab kann so nach destillativer Reinigung in 62%iger Ausbeute in reiner Form erhalten werden. Diese Methode läßt sich problemlos zur Herstellung der Diphenoxyderivate 80bb,bc benutzen. Die Verbindungen entstehen dabei praktisch quantitativ; die mangelnde Kristallisationsbereitschaft des erhaltenen, sehr sauberen Rohprodukts von 80bb macht eine Hochvakuum-Kurzwegdestillation notwendig, bei der durch Zersetzung durch die hohen Badtemperaturen große Ver-

luste auftreten. Das so gewonnene Destillat läßt sich dann (unter großen Mühen) aus Petrolether/Ether umkristallisieren. In Tab.26 sind physikalische und spektroskopische Daten und Ausbeuten der dargestellten Verbindungen 80ab-bc zusammengefaßt.

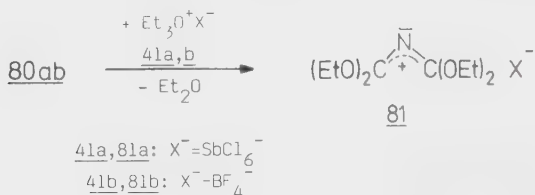
Verbindung 80ab zeigt für die geminalen Ethoxygruppen im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wie die analogen N-Acylderivate 78 (Kap. C.5.2.2.) nur ein Ethylsignal. Abkühlen einer Probe auf -55°C (^{13}C -NMR, 25.15 MHz, CDCl_3) erzeugt keine merkliche Veränderung gegenüber dem RT-Spektrum. Die Diphenoxyverbindungen 80bb, bc verhalten sich analog. Bei 80bb werden z.B. bei -58°C im ^{13}C -NMR-Spektrum (25.15 MHz, CDCl_3) wie auch bei Raumtemperatur für die beiden Phenoxygruppen nur vier Phenylsignale erhalten.

Die an den Verbindungen 80 und den N-Acyliminocarbonaten 78 gemachten Beobachtungen sind (s. oben) gleich; die für 78 eingehend geschilderte Problematik ist - bezüglich des Zusammenhangs zwischen Anzahl der für die Iminocarbonat-O-substituenten erhaltenen NMR-Signale und der Struktur bzw. Dynamik - in Kap. C.5.2.2. nachzulesen und leicht auf die Verbindungen 80 zu übertragen.

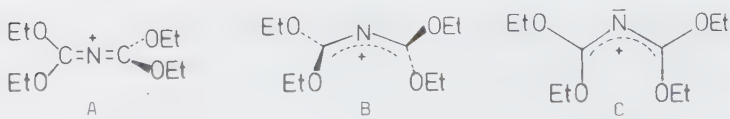
C.6.2. Synthese und Spektroskopie der 1,1,3,3-Tetraethoxy-2-azapropenyliumsalze

Die Umsetzung äquimolarer Mengen an 80ab mit den Triethyloxoniumsalzen 41a, b (in 1,2-Dichlorethan bzw. CH_2Cl_2 , 20h Reaktionszeit) verläuft glatt unter C=O-Alkylierung zu den Produktsalzen 81a, b. Durch Zugabe von Ether zur eingeeengten

Reaktionslösung läßt sich Derivat 81a in Form farbloser Kristalle (Smp. 77-79°C, Ausb. 71%) gewinnen. BF_4 -Salz 81b liegt bei Raumtemperatur als Öl vor (quantitative Ausbeute).



O-Alkylierung des Carbonylsauerstoffatoms wird durch die chemischen Verschiebungen der CH_2 -Gruppen (81a: 72.14, 81b: 71.14 ppm) im ^{13}C -NMR-Spektrum belegt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet sich neben einem Methylsignal nur noch eine weitere Resonanz, die zu den CNC^+ -Gerüstkohlenstoffatomen gehört (81a: 164.17, 81b: 163.74 ppm). Bei Abkühlen einer Probe von 81a (^{13}C -NMR, 25.15 MHz, CH_2Cl_2) auf -95°C spaltet die CH_2 -Resonanz in zwei Signale gleicher Intensität auf. Analoge Beobachtungen macht man im ^1H -NMR-Spektrum (100 MHz, CD_2Cl_2); bei RT erhält man die scharfen Signale einer Ethylgruppe ($\delta(\text{CH}_2)=4.59, \text{q}$, $\delta(\text{CH}_3)=1.49, \text{t}$ ppm; $J=7.2$ Hz). Bei Abkühlen auf -78°C koalesziert das Methylenquartett, bei tieferen Temperaturen (z.B. -102°C) spalten die Signale zu zwei überlagerten, intensitätsgleichen, verbreiterten Quartetts ($\delta(\text{CH}_2)=4.44$ und 4.57 ppm) und Tripletts ($\delta(\text{CH}_3)=1.40$ und 1.46 ppm, $J=6.9$ Hz) auf.



Als Grundzustandsstruktur für das Kation von 80a scheidet somit eine lineare, allenische Struktur der Form A aus, da wegen ihre D_{2d} -Symmetrie die vier Ethoxyreste stets äquivalent sind. Dagegen ist eine verdrehte, gewinkelte Struktur wie B mit C_2 -Symmetrie und eine allylische Anordnung C (C_{2v} -Symmetrie) im Einklang mit den beobachteten Spektren.

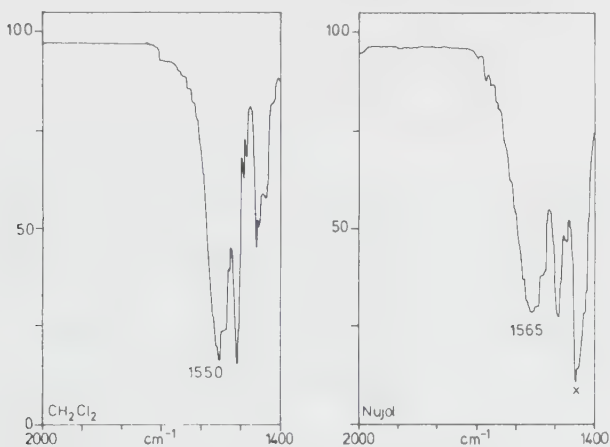


Abb.16: Ausschnitte aus den IR-Spektren (CH_2Cl_2 , Nujol) von Hexachloroantimonat 81a.

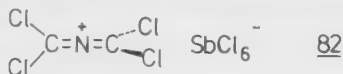
Im IR-Spektrum liegen die zu der $C\overset{+}{N}C$ -Gerüstschwingungen gehörigen Banden bei relativ kleinen Wellenzahlen (81a: 1550 (CH_2Cl_2), 1565 (Nujol), s. Abb.16; 81b: 1555 (CH_2Cl_2) cm^{-1}), wodurch die allylischen Bindungsverhältnisse in 81 betont werden; deshalb schlagen wir als Grundzustandsstruktur für 81 Form C vor. Die Äquilibration der Ethylgruppen bei RT kommt vermutlich durch eine bezüglich der NMR-Zeitskala

schnelle Automerisierung zustande; als Übergangszustand für diesen Prozeß schlagen wir eine Struktur der Form A vor. Aus der Koaleszenztemperatur ($T_c = 60^\circ\text{C} = 213\text{K}$) der Methylen-signale (^{13}C -NMR) und der Signalaufspaltung (-95° : $\Delta\nu = 36.7\text{ Hz}$) läßt sich nach Formel 1 (Kap. C.2.3.5.) eine Aktivierungsbarriere von $\Delta G_{213}^\ddagger = 10.4\text{ kcal/mol}$ abschätzen. Die aus quantenmechanischen Rechnungen am Grundkörper 22 (vgl. Kap. B.3.) für den analogen Prozeß erhaltene Aktivierungsbarriere (9 kcal/mol) stimmt gut mit dem experimentell bestimmten Wert überein.

Setzt man Diphenoxyderivat 8lbb nach obigem Muster mit Oxoniumsalz 4la um, so erhält man als Reaktionsprodukt eine schwarze, teerige Masse. IR- und ^1H -NMR-Spektren lassen auf Gemischbildung schließen; es sind Absorptionen zu beobachten, die auf die Bildung acider Protonen (O-H, N-H ?) hinweisen (vgl. hierzu Kap. C.5.3.1.).

In der Literatur sind bereits eine Reihe von 2-Azapropenylliumsalzen (Lit. ^{100,154} und dort zitierte Literatur) mit Amino-, Thio- und Chlorosubstituenten beschrieben, bei der die Kohlenstoffatome des $\text{CNC}^\ddagger$ -Gerüsts die gleiche Oxidationsstufe wie die in 8l besitzen. Erwähnenswert scheinen hiervon vor allem die N-protonierten Biguanidine 10 (Kap. A). Weitgehend unabhängig vom Anion zeigen sie CNC-Bindungswinkel von ca. 122° ; die von den substituierten Methyleinheiten aufgespannten Diederwinkel betragen $40\text{--}50^\circ$ ¹⁵. In diesem Kation findet man einen ausgeprägten 2-Azaallylcharakter; Abweichungen von der Planarität sind durch sterische Abstoßung der beiden endo-ständigen Aminoreste zu erklären. Im IR-Spektrum zeigen N-alkylierte Derivate von 10 dementspre-

chende Absorptionen für die CNC^+ -Gerüstschwingung bei 1520-1575 cm^{-1} ⁹⁹. Chlorsubstituenten besitzen im Vergleich zu Amino- bzw. Alkoxygruppen wesentlich schwächer ausgeprägte π -Donorqualitäten. Diese reichen z.B. nicht aus, um in den zu 81 und 10 analogen Chloroverbindungen eine Bevorzugung der 2-Azaallylform gegenüber der 2-Azaalleniumstruktur zu bewirken. So kann für Tetrachloroderivat 82 auf Grund von Festkörper-IR- und Ramanmessungen eindeutig eine lineare, allenische Struktur festgelegt werden ¹⁶⁸.



Das zu 81ab isoelektronische Tetraethoxyallen ist synthetisch ebenfalls zugänglich; durch die Donorsubstitution an den endständigen Kohlenstoffatomen erhält das zentrale, sp-hybridisierte C-Atom stark nucleophilen Charakter, was in zahlreichen Umsetzungen mit Elektrophilen genutzt wird ¹⁶⁹. Auszüge aus den Kapiteln C.4.-C.6. sind in Lit. ¹⁷⁰ publiziert.

C.7. UV-Spektren einiger Alkoxy-2-azapropenyliums Salze

In Tab.27 sind die UV-Absorptionen einer Auswahl an unterschiedlich hoch Alkoxy-substituierter 2-Azapropenyliums Salze (in Acetonitril) zusammengefaßt. Neben den Alkoxyresten befinden sich am CNC^+ -Gerüst nur noch Alkylgruppen; diese zeigen im Meßbereich ($\lambda > 180\text{nm}$) keine Eigenabsorption.

Bei allen vermessenen Substanzen tritt bei ca. 269 nm ($\log \epsilon$: 3.91-3.97) eine symmetrische Bande auf, die vermutlich durch das Hexachloroantimonatanion verursacht wird, wie ein Vergleich mit dem Spektrum von $NEt_3H^+ SbCl_6^-$ zeigt.

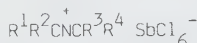
Die als 2-Azaallylsysteme vorliegenden Tri- und Tetraethoxysalze 78ac und 81a zeigen neben dieser Absorption noch eine weitere bei 218.85 bzw. 217.18 nm. Diese sind vermutlich auf $\pi-\pi^*$ -Übergänge im Chromophor zurückzuführen, der durch das planare CNC^+ -Gerüst und den damit in Konjugation stehenden Alkoxygruppen-Sauerstoffatomen gebildet wird. Die gemessenen Extinktionskoeffizienten ($\log \epsilon$: 3.83, 4.19) liegen in einer Größenordnung, die typisch für solche Übergänge sind.

Die di-tert.-Butylmethylenverbindungen 42c und 65 besitzen dagegen weitgehend allenische Charakter; die damit verbundene Orthogonalität der $C=N-\pi$ -Systeme verhindert die Ausbildung eines ausgedehnten Chromophors wie in 78ac und 81a. Deshalb werden bei ihnen auch bei Frequenzen $> 200\text{ nm}$ keine Absorptionen beobachtet; die starken Extinktionsanstiege zwischen 200-180 nm gehören vermutlich zu Banden außerhalb des Meßbereichs, die ihre Ursache in $\pi-\pi^*$ -Übergängen in den substituierten Methylenammoniumfragmenten haben.

Die 1,3-Dimethoxyverbindung 47nc nimmt zwischen beiden extremen Strukturvarianten (2-Azaallyl- und 2-Azaalleniumanordnung) eine Mittelstellung ein; das Kation besitzt eine verdrehte, gewinkelte Struktur. Die schwach ausgeprägte Schulter bei ungefähr 215 nm ($\log \epsilon: \sim 2.9$) repräsentiert wahrscheinlich die allylischen Strukturbeiträge.

Leider wird in der Literatur kaum über UV-Messungen an Alkoxy- bzw. aliphatisch substituierten Methylenammonium-Salzen, deren UV-Absorptionen hier als Vergleich nützlich wären, berichtet (vgl. z.B. die umfangreiche spektroskopische Datensammlung in Lit. ¹⁷¹).

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	$\lambda_{\max}$ in nm	$\log \epsilon$
<u>42c</u>	t-Bu	t-Bu	Me	EtO	269.62	3.91
					Anstieg zw. 200-180	
<u>65</u>	t-Bu	t-Bu	EtO	EtO	269.68	3.91
					Anstieg zw. 200-180	
<u>47nc</u>	Me	MeO	Me	MeO	269.62	3.95
					~ 215 (Schulter)	~ 2.9
<u>79e</u>	i-Pr	EtO	EtO	EtO	269.68	3.97
					218.85	3.83
<u>81a</u>	EtO	EtO	EtO	EtO	270.52	3.98
					217.18	4.19
	NEt ₃ H ⁺ SbCl ₆ ⁻				269.67	3.95



Tab.27: UV-Absorptionen einiger Alkoxy-2-azapropenylum-hexachloroantimonate in CH₃CN.

C.8. Schlußbetrachtung

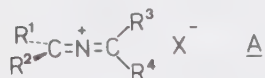
Strukturen von Alkoxy-substituierten >CNC^+ -Kationen bzw. Neutralmolekülen mit >C=N-C=O -Gerüst im Vergleich

Strukturuntersuchungen in Lösung werden mit modernen spektroskopischen Methoden (^1H -, ^{13}C -NMR, Lösungsmittel-IR, UV) durchgeführt. Auskünfte über die Struktur im Festkörper werden aus IR-Spektren (Nujol-Suspensionen) und aus Röntgenstrukturanalysen erhalten. Chemie und strukturelle Gegebenheiten in der Gasphase werden mit Hilfe von ab initio-Modellrechnungen (3-21 G-Basisatz) behandelt (Alkyl- und Arylreste werden dabei durch Protonen simuliert, Gegenionen finden keine Berücksichtigung).

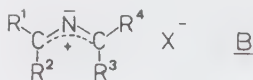
2-Azapropenylium-Salze

Für die Kationen der 2-Azapropenylium-Salze existieren zwei relevante Formen:

1. Die lineare 2-Azaallenium-Anordnung A, bei der das zentrale N-Atom sp -Hybridisierung zeigt.

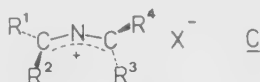


2. Die planare, gewinkelte 2-Azaallylium-Anordnung B mit sp^2 -hybridisiertem Stickstoffatom.



In Lösung läßt sich bei geeignetem Substitutionsmuster die Alleniumform A durch die mit ihr verbundenen Chiralität und den daraus resultierenden diastereotopen Aufspaltungen an prochiralen Resten (i-Pr, O-CH₂-R) von der achiralen 2-Azaallylium-Form B NMR-spektroskopisch unterscheiden.

Verdrillte, gewinkelte, ebenfalls chirale Konformationen C (Kompromiß aus A und B) lassen sich zusätzlich mit Hilfe der IR-Spektroskopie anhand der Bandenlage der C⁺N-C-Gerüstschwingung von Kationenstrukturen der Form A differenzieren.



Die kombinierte Anwendung dieser spektroskopischen Methoden liefert folgendes Gesamtbild:

1. Aliphatisch und aromatisch substituierte 2-Azaallenium-Salze (23) besitzen in Lösung Strukturen, die der idealen Allengeometrie A sehr nahe kommen.

2. 1-Alkoxy- und 1,3-Dialkoxy-2-azapropenylium-Salze (42, 47) zeigen verdrillte, gewinkelte Kompromißstrukturen der Form C.

3. 1,1-Diethoxy-, 1,1,3-Triethoxy-, und 1,1,3,3-Tetraethoxy-2-azapropenylium-Salze (71aa, 79 und 81) liegen in einer weitgehend idealen 2-Azaallylium-Form B vor. Durch sterische Befrachtung (Einführung von zwei geminalen tert.-Butylgruppen) läßt sich bei 1,1-Diethoxyderivaten (65) eine allenische Anordnung A erzwingen.

Die Einflüsse der direkt am 2-Azapropenylium-Fragment sitzenden Alkyl- und Arylsubstituenten auf die Geometrie des

CN⁺C-Gerüsten folgen einem einheitlichen Trend:

1. Arylsubstituenten (konjugative Effekte) und sterisch wenig anspruchsvolle Alkylreste (hyperkonjugative Wechselwirkungen) tragen zu einer Vermehrung des 2-Azaallylium-Charakters bei.

2. Bei tert.-Butylgruppen werden elektronische Effekte durch sterische Repulsion überkompensiert. Tert.-Butylreste tragen (unter Minimierung der sterischen Abstoßungen) zur Verstärkung der allenischen Bindungsanteile bei.

Die experimentellen Ergebnisse sind im wesentlichen im Einklang mit den aus ab initio-Modellrechnungen und MO-Betrachtungen gewonnenen Erkenntnissen. Sie lassen sich wie folgt interpretieren.

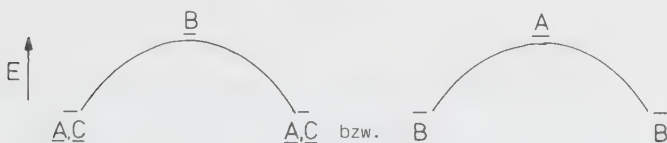
In R₂CN⁺CR₂-Kationen (R=H, Alkyl, Aryl) ist die lineare, allenische Form A gegenüber der planaren, gewinkelten 2-Azaallylium-Form B bevorzugt (s. Tabelle). In Anordnung B steht das freie Elektronenpaar am sp²-N-Atom orthogonal zum Allyl- π -System; zum Ausgleich eines bestehenden e⁻-Defizits kann es somit nicht beitragen. Bei der Alleniumanordnung A ist das N-Atom sp-hybridisiert; das "freie Elektronenpaar" wird zur Stabilisierung der positiven Ladung herangezogen und liefert somit einen Beitrag zur Absenkung der Gesamtenergie des Kations.

Für Donor-substituierte Derivate gewinnen die LUMO-Energien strukturentscheidende Bedeutung. Gegenüber dem 2-Azaallenium-System A besitzt die Allyliumform B ein (nach MNDO-Rechnungen um ca. 3eV) erheblich tiefer liegendes LUMO; B verfügt also über ein deutlich besseres Elektronenakzeptor-

Potential. Befinden sich nun am CNC^+ -Gerüst (= π -Akzeptor) π -Donoren (= Alkoxygruppen), so findet die optimale Donor-Akzeptor-Wechselwirkung statt, wenn das 2-Azapropenylum-Fragment in der Allylstruktur B vorliegt.

Dies hat zur Folge, daß bei Erhöhung des Alkoxysubstitutionsgrades die 2-Azaallylium-Form B in eine immer enger werdende energetische Konkurrenz zu A tritt, und letztlich zu einer Bevorzugung von B als Grundzustandsstruktur führt.

Als weitere Konsequenz ergeben sich relativ geringe Barrieren für die Racemisierungs- und Isomerisierungsprozesse der Alkoxy-2-azapropenylum-Kationen; diese verlaufen nach den Rechenergebnissen nach folgenden Energieschemata (d.h. ohne nennenswerte Minima oder Maxima):



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	GZ	ÜZ	Barriere		R ¹	R ²	R ³	R ⁴	GZ	ÜZ	Barriere
<u>17</u>	H	H	H	H	A	B	41.8								
<u>18</u>	H	H	H	OH	A	B	15.9	<u>42h</u>	Ph	t-Bu	i-Pr	OEt	C	B	16.4
<u>19</u>	H	OH	H	OH	A	B	4.1	<u>47cc</u>	Ph	Oi-Pr	t-Bu	OMe	C	B	16.4
<u>20</u>	H	H	OH	OH	A	B	2.6	<u>71aa</u>	Ph	H	OEt	OEt	B	A	10.0
<u>21</u>	H	OH	OH	OH	B	A	5.9	<u>79a</u>	Ph	OEt	OEt	OEt	B	A	<9.7
<u>22</u>	OH	OH	OH	OH	B	A	8.8	<u>81a</u>	OEt	OEt	OEt	OEt	B	A	10.4

3-21 G-Ergebnisse
(ab initio-Rechnungen)

experimentelle Werte
(aus temp.abh. ^{13}C -NMR-Messungen)

Anion: SbCl_6^-

GZ, ÜZ: Grund-, bzw. Übergangszustands-Struktur, Barrieren in kcal/mol

Die rechnerisch und experimentell ermittelten Aktivierungsbarrieren sowie die zugehörigen Grund- und Übergangszustände sind in obiger Tabelle aufgeführt.

Ersatz der tert-Butylreste in 42 und 47 durch sterisch weniger anspruchsvolle Reste führt zur drastischen Senkung der Aktivierungsenergien (NMR-spektroskopisch nicht mehr faßbar). Die molekulare Beweglichkeit der Alkoxy-2-azapropenylum-Salze findet ebenfalls ihren Ausdruck in den für die CNC-Schwingung im IR-Spektrum gefundenen, oft extrem breiten, stark gefingerten Banden, die mit dem Vorliegen von mehreren energetisch und strukturell sehr ähnlichen Konformeren interpretiert werden.

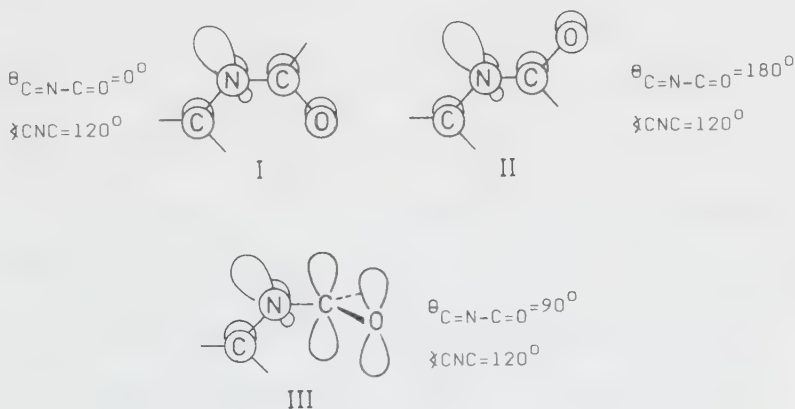
Die aus spektroskopischen Daten gewonnenen Erkenntnisse werden durch die bisher durchgeführten Röntgenstrukturuntersuchungen bestätigt.

Bis(2-adamantyliden)ammonium-hexachloroantimonat 23c zeigt für das CNC-Gerüst weitgehend allenische Bindungsparameter ($\angle$ CNC: 165° , Diederwinkel zwischen den Methylen ϵ inheiten: ca. 90° ; Idealwerte für A: 180° bzw. 90°). In 1-Ethoxy-1,3-diphenyl-3-p-tolyl-2-azapropenylum-hexachloroantimonat 42d und 1,3-Diethoxy-1,3-diphenyl-2-azapropenylum-tetrafluoroborat 47db drückt sich der zunehmende allylische Bindungsanteil in der Verkleinerung der CNC-Bindungswinkel und der Diederwinkel aus (42d: $\angle$ CNC: 141° , Diederwinkel: 83° ; 47db: $\angle$ CNC: 133° , Diederwinkel: 70° ; Idealwerte für B: $\angle$ CNC: 120° , Diederwinkel: 0°). Weitere Röntgenstrukturuntersuchungen an den Salzen 65, 79 und 81 sind in Vorbereitung.

N-Methylen-carbonsäureamid-Derivate

Es bestehen prinzipiell zwei geometrische Anordnungen, in der besonders günstige elektronische Wechselwirkungen im >C=N-C=O -Teil eintreten.

Bei planarer Anordnung (I, II, Torsionswinkel $\theta_{\text{C=N-C=O}}$: 0° , bzw. 180°) bildet sich ein Heterobutadien- π -System aus, zu dem senkrecht das freie e^- -Paar des sp^2 -hybridisierten Stickstoffatoms steht. Bei einem Torsionswinkel $\theta_{\text{C=N-C=O}}$ von 90° erhält man dagegen eine amidartige N-C=O-Bindung mit einem dazu orthogonalen C=N- π -System (III).



Nach ab initio-Rechnungen an den Grundkörpern 11-16 ($\text{H}_2\text{C=N-CO-H}$ 11, $\text{H}_2\text{C=N-CO}_2\text{H}$ 12, H(HO)C=N-CO-H 13, $\text{H(HO)C=N-CO}_2\text{H}$ 14, $(\text{HO})_2\text{C=N-CO-H}$ 15, $(\text{HO})_2\text{C=N-CO}_2\text{H}$ 16) ist unabhängig vom Substitutionsmuster die planare, Butadien-analoge Form mit s-cis-Anordnung bezüglich der C-N-Bindung (I) bevorzugt. Die amidartige Form unterscheidet sich energetisch jedoch nur

wenig von dieser.

Die Molekülstrukturen von N-Diphenylmethylenacetamid 35aa und N-Benzoyl-benzimidssäure-ethylester 45d zeigen Bindungsparameter (z.B. $\theta_{\text{C=N-C=O}}$: (35aa) 73° , (45d) 78° ; χ_{CNC} : (35aa) 127° , (45d) 131°), die sich als struktureller Kompromiß aus den beiden oben erwähnten Bindungsformen interpretieren lassen; sie sind als Resultat von sterischen und elektronischen Einflußnahmen zu verstehen.

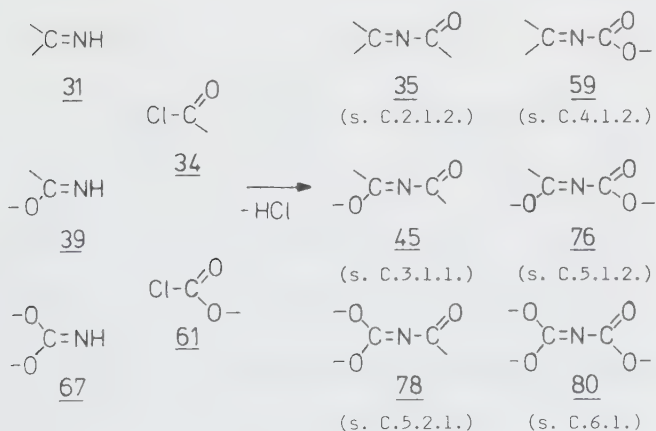
Da bei jedem CNC-Bindungswinkel und C=N-C=O-Torsionswinkel Überlappung zwischen dem C=O- π -System und dem freien Elektronenpaar des N-Atoms bzw. dem C=N- π -System besteht, besitzen Moleküle mit C=N-C=O-Gerüst große Strukturflexibilität. Für Rotation um die C=N-Bindung werden Barrieren von maximal 6 kcal/mol, für die cis-trans-Isomerisierung um die C=N-Bindung ca. 10 kcal/mol berechnet.

Experimentell finden sich viele Hinweise auf niedrige Isomerisierungsbarrieren; qualitativ belegt kann dies an dem Beispiel N-Diphenylmethylen-carbaminsäure-methylester 59aa werden. Durch temperaturabhängige ^{13}C -NMR-Messungen kann für die Aktivierungsenergie der cis-trans-Isomerisierung in 59aa ein Wert von 12.5 kcal/mol abgeschätzt werden. Analoge N-Alkyl- und N-Arylimine benötigen für den gleichen Prozess Energien von 20-27 kcal/mol.

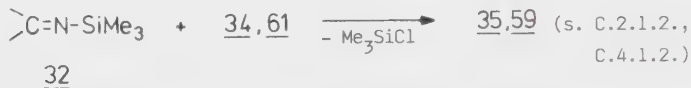
D. Zusammenfassung

In Neutralverbindungen mit >C=N-C=O -Gerüst (N-Methylen-carbonsäureamid-Derivate) und Salze mit $\text{>C}^+\text{NC}^-$ -Skelett (2-Azapropenylum-Salze) werden schrittweise bis zur maximal möglichen Zahl Alkoxygruppen eingeführt. Struktur und Dynamik beider Verbindungsklassen werden in Lösung (mit spektroskopischen Methoden), im Festkörper (mit Röntgenstrukturanalyse) und in der Gasphase (mit quantenmechanischen Rechenmethoden) untersucht. Der Einfluß von π -Donorgruppen (= Alkoxyreste) auf das stereochemische Verhalten des CNC^+ -Gerüsts wird behandelt.

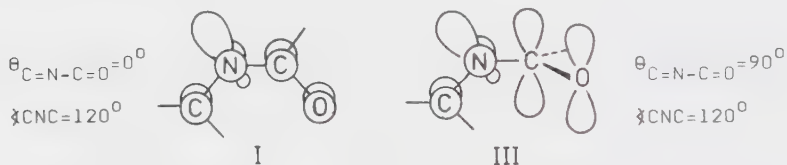
Alkoxysubstituierte Derivate mit >C=N-C=O -Gerüst lassen sich nach einer allgemeinen Methode durch Umsetzung der entsprechenden >C=NH -Verbindungen mit einem Acylierungsreagens (Carbonsäurechlorid 34, Chlorameisensäureester 61) unter Zusatz einer Hilfsbase (Triethylamin, 2,4,6-Trimethylpyridin 62) erzeugen.



N-Acyl- und N-Carboxy-imine (35, 59) lassen sich alternativ durch Acylierung von N-Silyliminen 32 gewinnen.



Nach ab initio-Rechnungen (H als Modell für Alkyl- und Arylreste) besitzen Moleküle mit >C=N-C=O -Gerüst einheitlich eine planare, bzw. nahezu planare Struktur mit s-cis-Anordnung bezüglich der C-N-Bindung I (= Ausbildung eines Heterobutadien-Systems, s. B.1., B.2.1.).



>C=N-C=O -Moleküle sind extrem stukturflexibel; sie besitzen niedrige Barrieren für die Rotation um die C-N-Bindung (berechnet: maximal 6 kcal/mol) und für die cis-trans-Isomerisierung um die C=N-Bindung (berechnet: ca. 10 kcal/mol; exp. (59aa): 12.5 kcal/mol; s. B.2.2., C.4.1.3.). Die im Festkörper gefundenen Bindungsparameter für N-Diphenylmethylenacetamid 35aa und N-Benzoyl-benzimidssäure-ethylester 45d (35aa: $\angle \text{CNC}$: 127° , $\theta_{\text{C=N-C=O}}$: 73° ; 45d: $\angle \text{CNC}$: 131° , $\theta_{\text{C=N-C=O}}$: 78° ; s. C.3.1.3.) sprechen für eine Kompromißstruktur aus Heterobutadien- und amidartiger Anordnung (I und III).

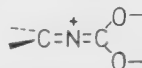
Alkoxy-substituierte N-Methylencarbonsäureamide reagieren mit Oxonium-Salzen 41 unter regiospezifischer Alkylierung des C=O-Sauerstoffatoms.



42

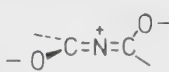
59bb

(s. C.4.2.)



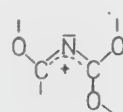
65

45



47

(s. C.5.3.1.)

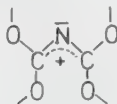


76,78

79

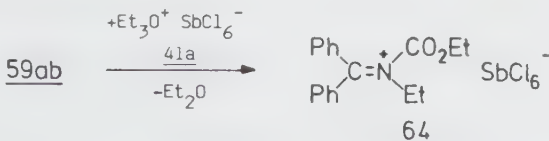
(s. C.6.2.)

80

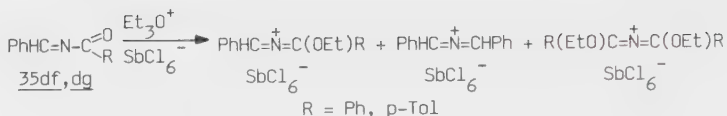


81

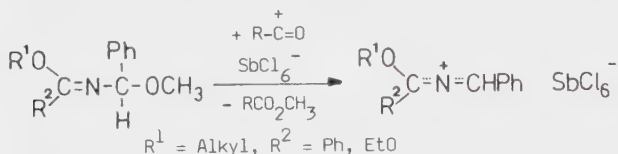
Lediglich an einem Beispiel konnte schlüssig N-Alkylierung nachgewiesen werden.



N-Aroylbenzalimine 35df,dg reagieren mit $Et_3O^+SbCl_6^-$ 41a im Sinne einer "Disproportionierungs-" bzw. "Metathese-Reaktion" zu einem Substanzgemisch, das vollständig aufgeklärt werden konnte. Ein mechanistischer Vorschlag wird gegeben (s. C.2.3.3).



1-Alkoxy- und 1,1-Diethoxy-2-azapropenylium-hexachloroantimonate (42l,m und 71aa) lassen sich auch durch selektive Abspaltung der Methoxygruppe aus den entsprechenden N-Methoxymethylverbindungen mit Acylium-Salz erzeugen (s. C.2.3.2., C.4.3.).

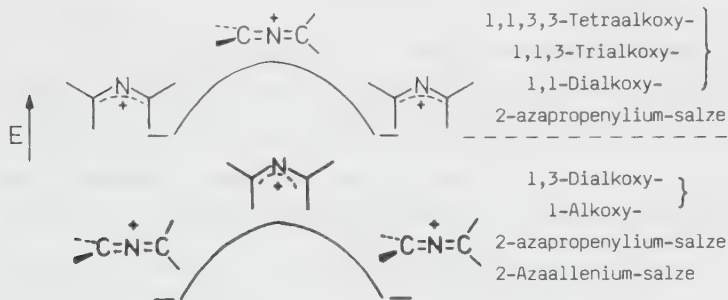


2-Azaallenium-Salze 23 besitzen in Lösung Strukturen, die der idealen Allengeometrie sehr nahe kommen (s. C.1.); 1,1-Dialkoxy-, 1,1,3-Trialkoxy- und 1,1,3,3-Tetraalkoxy-2-azapropenyliumsalze 71, 79 und 81 (s. C.4.3., C.5.3.1., C.6.2.) bevorzugen dagegen die planare, gewinkelte 2-Azaallylium-Form als Grundzustandsstruktur. Bei 1-Alkoxy- und 1,3-Dialkoxy-Substitution (42, s. C.2.3.5.; 47, s. C. 3.2.1.) treten gewinkelte, verdrehte Strukturen auf (Kompromiß aus strenger Allylium- und Allenium-Anordnung).

Im Festkörper findet man die gleichen Strukturtypen wie in Lösung; dies konnte durch Röntgenstrukturanalysen an Bis(2-adamantyliden)ammonium-hexachloroantimonat 23c (s. C.1.), 1-Ethoxy-1,3-diphenyl-3-p-tolyl-2-azapropenylium-hexachloroantimonat 42d (s. C.2.3.6.) und 1,3-Diethoxy-1,3-diphenyl-2-

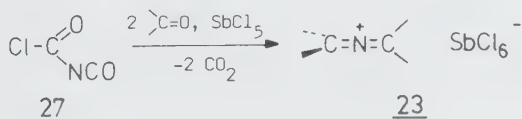
azapropenylum-tetrafluoroborat 47db (s. C.3.2.2.) nachgewiesen werden.

In Lösung werden für Alkoxy-substituierte 2-Azapropenylum-salze niedrige Isomerisierungs- bzw. Racemisierungsbarrieren abgeschätzt (ca. 10-16 kcal/mol; aus temperaturabhängigen ^{13}C -NMR-Messungen). Als Übergangszustände für allenartig gebaute Moleküle werden dabei die entsprechenden 2-Azaallylium-Formen angenommen und umgekehrt; dies ist im folgendem Bild schematisch und vereinfacht dargestellt.



Die ab initio-Rechenergebnisse an den Grundkörpern (Alkyl-, Aryl- durch H simuliert, keine Gegenionen) sind bezüglich Grundzustandsstruktur und Dynamik in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten (s. B.3.).

2-Azaallenium-hexachloroantimonate 23 werden durch eine neuartige Eintopfreaktion aus Chlorcarbonylisocyanat 27, SbCl_5 und Carbonylverbindung erzeugt, wobei 27 als " $=\text{N}^+=$ "-Synthon fungiert (s.C.1.).



E. Experimenteller Teil

E.1. Vorbemerkung

Die Spektren wurden mit folgenden Geräten gemessen:

IR: Acculab 1, 3 und 8 der Fa. Beckmann; kompensierte Lösungsmittelspektren wurden in abgeglichenen CaF_2 -Küvetten (0.1 mm Schichtdicke) aufgenommen.

^1H -NMR: JNM-C-60-HL (60 MHz), PMX-60 (60MHz), JNM-PS-100 (100 MHz), JNM GX 400 (400 MHz) der Fa. Jeol.

^{13}C -NMR: JNM-PS-100 (25.15 MHz), JNM GX 400 (100.4 MHz) der Fa. Jeol.

^{31}P -NMR: JNM-PS-100 (40 MHz) der Fa. Jeol.

MS: Massenspektrometer MAT CH4 und MAT 311A der Fa. Varian.

UV: Computing Spectrophotometer DU-8 der Fa. Beckmann.

GC: Sigma 1 der Fa. Perkin-Elmer; die gaschromatographischen Untersuchungen wurden unter folgenden Bedingungen vorgenommen: Säule: hp SE 54, Einspritzmenge: 0.8 Mikroliter, Trägergas: N_2 , 12 psi;

Temperaturprogramm:

Einspritzblock 240°C

Detektor 260°C

Säule 100°C , 5 min konstant, Aufheizen mit $6^\circ\text{C}/\text{min}$
auf 260°C , 10 min konstant (insgesamt 42 min).

C,H,N-Analysen: CHN-Mikroautomat der Fa. Heraeus.

^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische chemische Verschiebungen beziehen sich auf Tetramethylsilan (TMS) als internen Standard ($\delta=0.00$ ppm).

^{31}P -NMR-spektroskopische chemische Verschiebungen beziehen

sich auf 85%ige H_3PO_4 als externen Standard' (Kapillare, $\delta=0.00$ ppm).

Die IR-Banden sind durch eine ungefähre Intensitätsangabe gekennzeichnet (vs=sehr stark, s=stark, m=mittel, w=schwach, vw=sehr schwach; vbr=sehr breit, br=breit; sh=Schulter). Die Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillarröhrchen gemessen und sind unkorregiert.

Die Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt und getrocknet.

Chlorierte Kohlenwasserstoffe, Nitromethan und Acetonitril wurden nach Destillation über P_2O_5 über Molekularsieb ($4\text{\AA}$) aufbewahrt.

Methylenchlorid und Chloroform wurden unmittelbar vor der Verwendung über Aluminiumoxid (Woelm, basisch, Aktivitätsstufe I) filtriert.

Kohlenwasserstoffe und Diethylether wurden durch mehrmaliges Einpressen von Natriumdraht getrocknet.

Deuterierte Lösungsmittel wurden über Molekularsieb ($4\text{\AA}$) aufbewahrt.

Schwefeldioxid und HCl-Gas wurde zur Trocknung durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet.

Alle Umsetzungen mit Oxoniumsalzen, Antimon(V)-chlorid, Hexachloroantimonaten, Trifluormethansulfonsäure und silylierten Verbindungen wurden in vorher sorgfältig ausgeheizten, evakuierten Glasgeräten unter trockener N_2 -Atmosphäre vorgenommen.

E.2. Umsetzungen von Chlorcarbonylisocyanat 27/ SbCl_5 mit Aldehyden und Ketonen

1,1,3,3-Tetraphenyl-2-azallenium-hexachloroantimonat 23a
3.0 g (10 mmol, 1.3 ml) SbCl_5 werden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und auf -78°C abgekühlt. Dann tropft man unter Rühren nacheinander 1.06 g (10 mmol, 0.76 ml) Chlorcarbonylisocyanat 27 in 10 ml CH_2Cl_2 und 3.65 g (20 mmol) Benzophenon in 20 ml CH_2Cl_2 zu. Nach beendeter Zugabe läßt man auf RT aufwärmen. Entstehendes CO_2 wird qualitativ mit wäßriger $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung (im auf ein Quecksilberventil aufgesetzten Gärrohr) als BaCO_3 -Niederschlag nachgewiesen. Nach 40h Rühren bei RT wird das Lösungsmittelvolumen im Vakuum auf ca. die Hälfte eingengt und unter Rühren ca. 120 ml Diethylether zugetropft. Der ausfallende, nahezu farblose Feststoff wird abgefrittet, mehrmals mit Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 5.1 g (75% d.Th.).

Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ liefert gut ausgebildete, hellgelbe, klare Nadeln (Smp. $209\text{--}211^\circ\text{C}$, Zers.; $185\text{--}189^\circ\text{C}$ ³⁴, $158\text{--}162^\circ\text{C}$ ¹⁴⁹).

^1H -NMR (60 MHz, CDCl_3 , RT): 7.77 (m, Ph-H) ppm.

^{13}C -NMR (25.15 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$, RT): 156.86 (s, $\text{C}=\text{N}^+=\text{C}$), 136.33 (d, C_p), 131.81, 130.59 (d, $\text{C}_{\text{o/m}}$), 127.20 (s, C_i) ppm.

IR (CH_2Cl_2): 1865 (s), 1855 (m-s, sh), 1835 (m, $\text{C}=\text{N}^+=\text{C}$), 1595 (s, Arom.), 1450 (m-s), 1420 (m-w), 1325 (m-s), 1310 (m), 1270 (s, br), 1190 (m-w), 1170 (m), 1115 (w), 1085 (w), 1035 (m-w), 1005 (m) cm^{-1} .

FD-MS (CH_3NO_2): 346 (M^+).

$C_{26}H_{20}Cl_6NSb$ (680.92) Ber. C: 45.86 H: 2.96 N: 2.06

Gef. C: 45.74 H: 3.02 N: 2.29

1,3-Diphenyl-2-azallenium-hexachloroantimonat 23b

Die Darstellung erfolgt analog zu 23a aus 2.1 g (20 mmol, 2.0 ml) Benzaldehyd. Nach 40h Rühren bei RT hat sich ein schwach gelber Niederschlag gebildet, dessen Fällung durch Zugabe von 70 ml Diethylether vervollständigt wird. Das Produkt wird abgefrittet, mit Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 3.1 g (59% d.Th.), Smp. $190^{\circ}C$, Zers. ($201-202^{\circ}C$, Zers. ^{10}). IR- und ^1H -NMR-Spektren ($CHBr_3$, CD_3CN) sind in Übereinstimmung mit publizierten Daten ¹⁶.

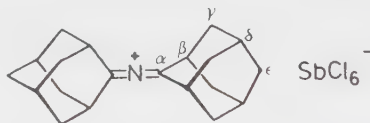
Bis(2-adamantyliden)ammonium-hexachloroantimonat 23c

3.0 g (10 mmol, 1.3 ml) $SbCl_5$ werden in 20 ml Chloroform gelöst und auf -50 bis $-60^{\circ}C$ abgekühlt. Dann tropft man nacheinander 1.06 g (10mmol, 0.76 ml) Chlorcarbonylisocyanat 27 in 10 ml Chloroform und 3.5g (23.3 mmol) Adamantanon in 20 ml Chloroform zu. Nach beendeter Zugabe läßt man auf RT aufwärmen und kocht das Reaktionsgemisch anschließend 12h unter Rückfluß, wobei eine schwarze Suspension entsteht. Nach Abkühlen auf RT wird der entstandene, schwarze Feststoff abgefrittet und in siedendem Nitromethan oder Acetonitril unter Zusatz von wenig Aktivkohle aufgenommen. Die Suspension wird (mit Seesand als Filtrierhilfe) heiß filtriert; aus dem klaren, farblosen Filtrat fallen nach stufenweisem Abkühlen (RT, $+5^{\circ}C$, $-20^{\circ}C$) farblose Kristall-

plättchen aus, die abgefrittet, mit 2 x 10 ml CH_2Cl_2 und 2 x 10 ml Diethylether gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet werden. Ausbeute 1.7 g (28% d.Th.), Schmp. 269°C , Zers. (Braunfärbung ab ca. 200°C).

$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CD_3NO_2 , $+90^\circ\text{C}$): 3.01 (s, br, 4H, Ad- β -H), 2.29 (s, br, Ad- γ -H), 2.14, 2.03 (s, br, Ad- δ, ϵ -H, $\Sigma 24\text{H}$), ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CD_3NO_2 , $+95^\circ\text{C}$): 42.23 (Ad-C- β), 40.59 (Ad-C- γ), 36.71 (Ad-C- ϵ), 28.76 (Ad-C- δ) ppm. $\text{C}=\text{N}^+=\text{C}$ -Signale sind nicht beobachtbar.



IR (CHBr_3): 2910 (vs), 2850 (s, C-H aliph.), 1945 (m-s, sh), 1940 (s, sh), 1935 (s, $\text{C}=\text{N}^+=\text{C}$), 1650 (w), 1450 (m-s, sh), 1445 (s), 1435 (m), 1345 (m), 1310 (w), 1290 (m-w), 1280 (m-w), 1235 (m), 1105 (w) cm^{-1} .

FD-MS (CH_3NO_2): 282 (M^+ , 100%), 316 ($\text{M}^+ + \text{Cl}$, 9%).

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Cl}_6\text{NSb}$ (616.92) Ber. C: 38.94 H: 4.57 N: 2.27

Gef. C: 38.87 H: 4.55 N: 2.59

Chlorcarbonylisocyanat 27

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CDCl_3 , -60°C): 141.54 (CO), 130.20 (NCO) ppm.

Chlorcarbonylisocyanat- SbCl_5 -Komplex 29

In einem ausgeheizten $^{13}\text{C-NMR}$ -Röhrchen werden unter N_2 -

Atmosphäre in ca. 4 ml CDCl_3 bei -60°C 633 mg (6 mmol, 0.45 ml) Chlorcarbonylisocyanat 27 und 1.8 g (6 mmol, 0.78 ml) SbCl_5 gemischt und bei dieser Temperatur vermessen. Nach Aufwärmen auf RT wird ein weiteres Spektrum aufgenommen.

^{13}C -NMR (25.15 MHz, CDCl_3 , -60°C): 150.34 (verbreitert, CO), 130.44 (NCN) ppm.

(RT): 143.12 (CO), 129.65 (NCO) ppm.

E.3. Synthese der N-Acylimine 35 und der zugehörigen Vorstufen (Imine 31 und N-Trimethylsilylimine 32)

E.3.1 N-Acylimine 35 aus Iminen 31 und Carbonsäurechloriden 34 und -anhydrid 33

N-Diphenylmethylenamin 31a

Darstellung nach Lit. ⁶².

^1H -NMR (60 MHz, CDCl_3 , RT): 9.5 (s, breit, 1H, NH), 7.50 (m, 10H, Ph-H) ppm.

^{13}C -NMR (25.15 MHz, CDCl_3 , RT): 177.85 (s, C=N), 138.97 (s, C_i), 129.89 (d, C_p), 127.95 (d, $\text{C}_{o/m}$) ppm.

IR (CCl_4): 3200 (w, br, N-H), 3080, 3060, 3030 (m-w, C-H arom.), 1610 (m-s, C=N), 1575 (m, Arom.), 1445 (m-w), 1455 (s), 1365 (vs), 1325, 1305, 1285 (w), 1200 (s), 1185 (m), 1160 (m-w), 1080, 1035 (w) cm^{-1} .

Di-tert.-butylmethylenamin 31b

Darstellung nach Lit. ⁶³, Ausbeute 87% d.Th..

^1H -NMR (60 MHz, CDCl_3 , RT): 9.50 (s, br, 1H, NH), 1.30 (s, 18H, t-Bu-H) ppm.

^{13}C -NMR (25.15 MHz, CDCl_3 , RT): 194.26 (C=N), 41.68, 30.37 (t-Bu) ppm.

IR (CCl_4): 3200 (vw, N-H), 2970 (vs), 2930 (m-s), 2890 (m-s, C-H aliph.), 1608 (s, C=N), 1485 (s), 1470 (m), 1460 (m), 1395 (m-s), 1370 (s), 1325 (m-s), 1215 (m-s), 1190 (m-s), 1025 (m-w) cm^{-1} .

N-Tert.-butyl-phenylmethylenamin 31c

Darstellung nach Lit. ³⁸.

^{13}C -NMR: 189.84 (s, C=N), 141.91 (s, C_i), 127.65 (d, $\text{C}_{o/m}$), 126.10 (d, C_p), 39.86 (s), 28.42 (q, t-Bu) ppm.

IR (CCl_4): 3270 (w, N-H), 3100, 3080, 3040 (m-w, C-H arom.), 2980 (vs), 2950, 2920, 2890 (m, C-H aliph.), 1625, 1615 (s, C=N), 1580 (w, Arom.), 1495 (m-w), 1480 (vs), 1465, 1445, 1395, 1365 (m-s), 1350 (vs), 1230 (m-s), 1215 (m-s), 1180 (s), 1070 (w), 1025 (m) cm^{-1} .

N-Diphenylmethylen-acetamid 35aa

Darstellung aus N-Diphenylmethylenamin 31a, Acetylchlorid 34a und Triethylamin nach Lit. ^{18,20}.

N-Diphenylmethylen-propionsäureamid 35ab

Darstellung nach Lit. ⁵¹ aus N-Diphenylmethylenamin 31a und Propionsäureanhydrid 33. Ausbeute 70% (71% ⁵¹), Schmp. 74-75°C (n-Hexan; 78-79.5°C (Cyclohexan) ⁵¹).

^1H -NMR (60 MHz, CDCl_3 , RT): 7.9-7.25 (m, 10H, Ph-H), 2.20 (q, 2H, CH_2 , $J=7.3\text{Hz}$), 0.95 (t, 3H, CH_3) ppm.

^{13}C -NMR (25.15 MHz, CDCl_3 , RT): 188.14 (q, $^2J_{\text{CH}}=5.34\text{ Hz}$,

C=O), 164.20 (s, C=N), 136.42 (t, $^2J_{CH}=6.49$ Hz, C_i), 130.84 (dt, $^1J_{CH}=160.98$ Hz, $^2J_{CH}=6.87$ Hz, C_p), 129.99 (dt, $^1J_{CH}=161.75$ Hz, $^2J_{CH}=6.42$, C_m), 128.26 (dd, $^1J_{CH}=161.74$ Hz, $^2J_{CH}=6.87$ Hz, C_o), 31.10 (tq, $^1J_{CH}=126.65$ Hz, $^2J_{CH}=4.58$ Hz, CH_2), 8.39 (qt, $^1J_{CH}=127.41$ Hz, $^2J_{CH}=?$, CH_3) ppm.

IR (KBr): 3050 (w, C-H arom.), 2990 (w), 2960 (m-w), 2930 (m-w), 2910 (w), 2870 (w, C-H aliph.), 1685 (s, C=O), 1615 (C=N), 1590 (m), 1570 (m, Arom.) 1485 (m-w), 1445 (m), 1405 (m), 1370 (w), 1340 (w), 1315 (m), 1295, 1275, 1185 (m), 1170 (m-w), 1125 (s) cm^{-1} .

MS (70 eV/ 30°C): 237 (M^+ , 64%), 208 ($Ph_2C=N^+=C=O$, 100%), 180 ($Ph_2C=NH^{1+}$, 71%), 165 (45%), 105 ($PhHC=NH^{1+}$, 47%), 77 (35%).

$C_{16}H_{15}NO$ (237.29) Ber. C: 80.99 H: 6.37 N: 5.90

Gef. C: 80.53 H: 6.30 N: 5.69

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der N-Methylen-carbon-säureamide 35ad, ae, ba-bf:

Zu 0.1 mol Ketimin 31 und 11.1 g (0.1 mol, 15.3 ml) Triethylamin in 70 ml wasserfreiem Toluol tropft man unter Rühren bei RT 0.1 mol des entsprechenden Carbonsäurechlorids 34, gelöst in 50 ml Toluol. Nach Rühren bei RT (Reaktionszeit s.u.) wird der Niederschlag abgesaugt und mit Toluol bis zur Farblosigkeit nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit; das Rohprodukt wird durch Destillation bzw. durch Umkristallisieren gereinigt.

N-Diphenylmethylen-trimethylacetamid 35ad

Darstellung nach der allgemeinen Vorschrift aus N-Diphenylmethylenamin 31a und Pivaloylchlorid 34d; Reaktionsdauer 48h. Als Rohprodukt wird ein gelbes Öl erhalten, das beim Anreiben kristallisiert. Umkristallisieren aus n-Hexan und anschließendes Einengen der Mutterlauge liefert große, farblose Kristalle; Ausbeute 18.8 g (71% d.Th.), Schmp. 74⁰C.

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, RT): 7.83-7.18 (m, 10H, Ph-H), 1.05 (s, 9H, t-Bu-H) ppm.

¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, RT): 191.65 (s, C=O), 163.17 (s, C=N), 136.93 (s, C_i), 130.69 (d, C_p), 129.23, 128.10 (d, C_{o/m}), 41.13 (s), 27.18 (q, t-Bu) ppm.

IR (KBr): 3060 (w, C-H arom.), 2960 (s), 2920, 2900, 2860 (w, C-H aliph.), 1675 (s, C=O), 1625 (s, C=N), 1590, 1570 (m, Arom.), 1470, 1440 (m), 1390, 1335 (w), 1315, 1295, 1275, 1260, 1180 (m), 1100 (s), 1015 (w) cm⁻¹.

MS (70 eV/ 30⁰C): 265 (M⁺, 5%), 209 (M⁺-C₄H₈, 73%), 208 (Ph₂C=N⁺=C=O, 100%), 182 (9%), 181 (7%), 180 (43%), 169 (6%), 166 (5%), 165 (25%), 105 (27%), 104 (17%), 103 (11%), 77 (55%), 57 (45%), 51 (28%), 43 (15%).

C₁₈H₁₉NO (265.36) Ber. C: 81.45 H: 7.22 N: 5.28

Gef. C: 82.01 H: 7.22 N: 5.13

N-Diphenylmethylen-acrylamid 35ae

Darstellung nach der allgemeinen Vorschrift aus N-Diphenylmethylenamin 31a und Acrylsäurechlorid 34e; Reaktionsdauer 3h Kochen unter Rückfluß. Als Rohprodukt wird ein gelbes Öl erhalten, das destilliert wird (Sdp. 97-105⁰C/0.03 Torr,

Ausbeute 16.0 g, 68% d. Th.). Kristallisation erfolgt aus großer Verdünnung aus warmen Petrolether, wobei Anreiben (besser Animpfen) nötig ist. Fablose Kristalle vom Schmp. 50-51⁰C, Ausbeute 5.8 g (25% d. Th.). Einengen der Mutterlauge liefert keine weiteren Kristalle; die Substanz ist über längere Zeit nur unter einer N₂-Atmosphäre bei -20⁰C lagerbar.

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, RT): 7.75-7.30 (m, 10H, Ph-H), 6.35-5.65 (m, 3H, Vinyl-H) ppm.

¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, RT): 178.89 (s, C=O), 167.08 (s, C=N), 136.30 (s, C_i), 132.32 (d, CH=), 130.93 (d, C_p), 129.27 (t, H₂C=), 129.11, 128.22 (d, C_{o/m}) ppm.

IR (KBr): 3080, 3045, 3010 (w, C-H arom., vinyl.), 1655 (s, C=O), 1640 (m, C=N), 1615 (s), 1595 (m), 1570 (m, Arom., C=C), 1440 (m), 1400 (w), 1310 (m), 1290, 1270 (m), 1240 (s), 1190 (w), 1145 (m), 1115 (m), 1070 (w) cm⁻¹.

MS (70 eV/20⁰C): 235 (M⁺, 23%), 208 (Ph₂C=N⁺C=O, 13%), 206 (9%), 183 (23%), 182 (Ph₂C=N⁺H₂, 100%), 181 (25%), 169 (7%), 161 (8%), 152 (10%), 106 (40%), 105 (PhHC=NH⁺, 90%), 77 (87%), 71 (58%), 55 (51%), 51 (55%).

C₁₆H₁₃NO (235.29) Ber. C: 81.68 H: 5.57 N: 5.95

Gef. C: 81.34 H: 4.84 N: 5.64

N-Diphenylmethylen-benzamid 35af

Darstellung nach Lit. ¹⁸ aus N-Diphenylmethylenamin 31a und Benzoylchlorid 34f.

N-Diphenylmethylen-4-methylbenzamid 35ag

Darstellung nach Lit.¹⁸ aus Diphenylmethylenamin 31a und 4-Methylbenzoylchlorid 34g.

N-Di-tert.-butylmethylen-acetamid 35ba

Darstellung nach der allgemeinen Vorschrift aus Di-tert.-butylmethylenamin 31b und Acetylchlorid 34a; Ansatzgröße 25 mmol, Reaktionsdauer 14h, Lösungsmittel n-Hexan an Stelle von Toluol.

Destillation des Rohprodukts über eine 10 cm-Vigreux-Kolonne ergibt eine farblose Flüssigkeit. Sdp. 44-45°C/0.1 Torr, Ausbeute 2.8 g (61% d.Th.). Das Produkt ist äußerst empfindlich; es färbt sich selbst unter N₂-Atmosphäre bei -20°C rasch gelb.

¹H-NMR (60 MHz, CCl₄, RT): 2.06 (s, 3H, CH₃), 1.30 (s, 18H, t-Bu-H) ppm.

¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, RT): 175.42, 174.36 (s, C=O, C=N), 43.20 (s), 29.97 (q, t-Bu), 25.45 (q, CH₃) ppm.

IR (CCl₄): 2990 (m-s), 2950, 2895 (m, C-H aliph.), 1705, 1690 (s, C=O), 1660 (vs, C=N), 1490 (m), 1465, 1455 (w), 1400 (m), 1375 (m-s), 1360 (m), 1260 (m-s), 1210 (m) cm⁻¹.

MS (70 eV/150°C): 183 (M⁺, 15%), 168 (M⁺-CH₃, 11%), 140 (M⁺-C₃H₇, 100%), 126 (M⁺-t-Bu, 47%), 84 (t-Bu-CN⁺-H, 80%), 57 (C₄H₉⁺, 61%), 43 (CH₃-C⁺=O, 88%).

¹¹H₂₁NO (183.29) Ber. C: 72.08 H: 11.55 N: 7.64

Gef. C: 71.36 H: 11.38 N: 7.24

N-Di-tert.-butylmethylen-trimethylacetamid 35bd

Darstellung nach der allgemeinen Vorschrift aus Di-tert.-butylmethylenamin 31b und Pivaloylchlorid 34d; Ansatzgröße 25mmol, Reaktionsdauer 14h.

Das Rohprodukt wird in ca. 40 ml n-Pentan aufgenommen und einen Tag bei -20°C aufbewahrt; der nachfallende Feststoff ($\text{Et}_3\text{NH}^+ \text{Cl}^-$) wird abfiltriert. Nach Entfernen des n-Pentans und Destillation über eine 10 cm-Vigreux-Kolonnen erhält man das Produkt als farblose Flüssigkeit. Sdp. $57-58^{\circ}\text{C}/0.1 \text{ Torr}$, Ausbeute 3.9 g (69% d.Th.).

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4 , RT): 1.35 (s, 18H, t-Bu₂-H), 1.20 (s, 9H, t-Bu-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CDCl_3 , RT): 183.56 (s, C=O), 175.22 (s, C=N), 42.98 (s), 30.06 (q, t-Bu₂), 40.07 (s), 27.94 (q, t-Bu) ppm.

IR (CCl_4): 2960 (s), 2930, 2910 (m-s) 2870 (m, C-H aliph.), 1705, 1685 (s, C=O), 1635 (vs, C=N), 1480, 1475, 1455 (m-s), 1445 (w), 1390, 1360, 1270 (m-s), 1230 (m), 1200(w), 1135 (s) cm^{-1} .

MS (70 eV/ 150°C): 226 ($\text{M}^+ + 1$, 23%), 225 (M^+ , 24%), 210 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 26%), 182 ($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$, 100%), 168 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 66%), 140 (t-Bu-C $\dot{\text{N}}$ -t-Bu, 16%), 82 (t-Bu-C $\dot{\text{C}}$ =O), 84 (t-Bu-C $\dot{\text{N}}$ -H, 79%), 57 (t-Bu $^+$, 90%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{NO}$ (225.37) Ber. C: 74.61 H: 12.08 N: 6.22

Gef. C: 74.29 H: 11.96 N: 6.25

E.3.2. Darstellung der N-Acylimine 35 aus N-Trimethylsilyl-
iminen 32 und Carbonsäurechloriden 34

N-(Trimethylsilyl)-N-diphenylmethylenamin 32a

Darstellung nach Lit. ⁶⁸.

N-(Trimethylsilyl)-N-(phenyl-tert.-butyl)methylenamin 32c

Eine Lösung von Phenyllithium wird aus Lithiumdraht (6.9 g, 1.0 mol) und Brombenzol (79.0 g, 0.5 mol) in wasserfreiem Diethylether (350 ml) bei RT frisch hergestellt. Zu dieser tropft man unter Rühren bei RT eine Lösung von Trimethylacetonitril (41.6 g, 0.5 mol) in Diethylether (100 ml), wobei sich die Farbe des Reaktionsgemisches von dunkelbraun nach dunkelgrün ändert. Dann werden 63.5 ml (0.5 mol) Trimethylchlorsilan unter Rühren zugetropft (die Mischung wird nun orange) und man läßt über Nacht stehen. Das ausgefallene LiCl wird mit Hilfe von Seesand abgefrittet und alle leichtflüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Der ölige Rückstand wird über eine 10 cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert destilliert; das Produkt wird als farblose Flüssigkeit erhalten. Sdp. 54-55°C/0.03 Torr, Ausbeute 50.8 g (44% d.Th.).

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, RT): 7.40-6.85 (m, 5H, Ph-H), 1.16 (s, 9H, t-Bu-H), -0.17 (s, 9H, Si(CH₃)₃) ppm.

IR (CCl₄): 3090, 3060, 3020 (w, C-H arom.), 2980 (s), 2940, 2880 (m, C-H aliph.), 1670 (s, C=N), 1480, 1460, 1440 (m), 1390 (w), 1360 (m), 1250 (s), 1200 (m), 1080 (w) cm⁻¹.

MS (70 eV/150°C): 233 (M⁺, <1%), 218 (M⁺-CH₃, 41%); 176 (M⁺-

t-Bu), 135 (20%), 105 (PhHC=N-H⁷⁺, 46%), 73 (SiMe₃⁺, 56%).

C₁₄H₂₃NSi (233.43) Ber. C: 72.04 H: 9.93 N: 6.00

Gef. C: 71.74 H: 9.49 N: 6.04

N-(Trimethylsilyl)-N-phenylmethylenamin 32d

Darstellung nach Lit. ⁷¹.

Darstellung der N-Acylimine 35aa, ad-ag, dd-dg nach Methode

A

20 mmol des N-Silylimins 32 werden in 30 ml wasserfreiem Chloroform gelöst und auf 0°C gekühlt. Dann tropft man eine Lösung von 20 mmol Carbonsäurechlorid 34 in 30 ml Chloroform unter Rühren (Zutropfdauer: 15-30 min) zu. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch 3h unter Rückfluß gekocht; anschließend werden alle leichtflüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen. Das Rohprodukt wird durch fraktionierte Destillation oder Umkristallisieren gereinigt.

Darstellung der N-Acylimine 35cc-cf nach Methode B

Methode B ist analog zu Methode A, nur wird hier das Carbonsäurechlorid 34 bei RT zugegeben und das Reaktionsgemisch 3h bei RT gerührt.

Darstellung des N-Acylimins 35da nach Methode C

Methode C ist analog zu Methode A, mit der Ausnahme, daß ein 10%iger Überschuß an Acetylchlorid eingesetzt und die Reaktionsmischung 2h bei 0°C gerührt wird.

N-Diphenylmethylen-acetamid 35aa

Darstellung nach Methode A aus N-Silylimin 32a und Acetylchlorid 34a; beim Umkristallisieren aus n-Pentan ist Animpfen unerlässlich. Schmp. 42-43⁰C (n-Pentan), Ausbeute 3.35 g (75% d.Th.) (43.5-44.5⁰C (n-Pentan), Ausbeute 75% ^{18,20}, 44-45⁰C (Petrolether), Ausbeute 70% ⁵¹).

C₁₅H₁₃NO (223.27) Ber. C: 80.69 H: 5.87 N: 6.27

Gef. C: 79.57 H: 5.53 N: 5.92

N-Diphenylmethylen-trimethylacetamid 35ad

Darstellung nach Methode A aus N-Silylimin 32a und Pivaloylchlorid 34d. Schmp. 67-68⁰C (n-Hexan), Ausbeute 4.15 g (78% d.Th.).

C₁₈H₁₉NO (265.36) Ber. C: 81.45 H: 7.22 N: 5.28

Gef. C: 81.63 H: 7.28 N: 4.97

N-Diphenylmethylen-acrylamid 35ae

Darstellung nach Methode A aus N-Silylimin 32a und Acrylsäurechlorid 34e. Aufarbeitung wie in E.3.1.. Schmp. 47-48⁰C (Petrolether), Ausbeute 0.9 g (19% d.Th.).

C₁₆H₁₃NO (235.29) Ber. C: 81.68 H: 5.57 N: 5.95

Gef. C: 80.69 H: 5.53 N: 6.15

N-Diphenylmethylen-benzamid 35af

Darstellung nach Methode A aus N-Silylimin 32a und Benzoylchlorid 34f. Schmp. 121-122⁰C (Nitromethan), Ausbeute 4.2 g (74% d.Th.) (122⁰C (Nitromethan), Ausbeute 74% ¹⁸, 117-118 (Ligroin), Ausbeute 70% ⁵¹, 117-118⁰C (EtOH) ⁴⁹).

$C_{20}H_{15}NO$ (285.35) Ber. C: 84.17 H: 5.30 N: 4.91

Gef. C: 84.15 H: 5.15 N: 4.90

N-Diphenylmethylen-4-methylbenzamid 35ag

Darstellung nach Methode A aus N-Silylimin 32a und 4-Methylbenzoylchlorid 34g. Schmp. 156-157°C (Nitromethan), Ausbeute 4.8 g (80% d.Th.) (154°C (Nitromethan), Ausbeute 64% ¹⁸, 152°C (EtOH), Ausbeute 95% ⁷²).

$C_{21}H_{17}NO$ (229.54) Ber. C: 84.25 H: 5.72 N: 4.70

Gef. C: 84.39 H: 5.84 N: 4.70

N-(Tert.-butyl-phenyl)methylen-iso-buttersäureamid 35cc

Darstellung nach Methode B aus N-Silylimin 32c und iso-Buttersäurechlorid 34c. Das Rohprodukt wird fraktioniert destilliert; als Produkt erhält man ein farloses Öl, das zu feinen Nadeln (Schmp. 24-25°C) erstarrt. Sdp. 62-64°C/ 0.01 Torr, Ausbeute 3.75 g (81% d.Th.).

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, RT): 7.50-7.00 (m, 5H, Ph-H), 2.24 (sept, 1H, C-H, J=6.8 Hz), 1.23 (s, 9H, t-Bu-H), 0.93 (d, 6H, C(CH₃)₂) ppm.

¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, RT): 191.24 (s, C=O), 175.95 (s, C=N), 136.51 (s, C_i), 128.35 (d, C_p), 127.68, 126.77 (d, C_{o/m}), 40.13 (s), 28.00 (q, t-Bu), 37.46 (d), 18.69 (q, i-Pr) ppm.

IR (CCl₄): 3060 (vw, C-H arom.), 2980 (s), 2940, 2905, 2880 (m-w, C-H aliph.), 1690 (s, C=O), 1645 (s, C=N), 1600 (vw, Arom.), 1490 (vw), 1475, 1465, 1455 (m-w), 1445, 1440 (w), 1390 (vw), 1380, 1360 (w), 1340, 1280 (vw), 1255 (w), 1200

(m), 1180 (vw), 1120, 1100 (w) cm^{-1} .

MS (70 eV/ 20 $^{\circ}$ C): 231 (M^+ , 9%), 188 ($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$, 51%), 174 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 68%), 162 (7%), 145 (20%), 128 (27%), 104 ($\text{Ph}-\text{CN}^+-\text{H}$, 83%), 77 (41%), 71 (100%), 57 (34%), 51 (15%), 43 ($i\text{-Pr}^+$, 78%), 41 (47%).

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}$ (231.34) Ber. C: 77.88 H: 9.15 N: 6.23

Gef. C: 77.66 H: 8.79 N: 6.14

N-(Tert.-butyl-phenyl)methylen-trimethylacetamid 35cd

Darstellung nach Methode B aus N-Silylimin 32c und Pivaloylchlorid 34d. Umkristallisieren des Rohprodukts aus n-Hexan ergibt lange, farblose Nadeln. Schmp. 80 $^{\circ}$ C (n-Hexan), Ausbeute 3.5 g (71% d.Th.).

^1H -NMR (60 MHz, CDCl_3 , RT): 7.50-7.00 (m, 5H, Ph-H), 1.23 (s, 9H, t-Bu-H), 0.97 (s, 9H, t-Bu-H) ppm.

^{13}C -NMR (25.15 MHz, CDCl_3 , RT): 192.08 (s, C=O), 175.49 (s, C=N), 136.51 (s, C_i), 128.29 (d, C_p), 127.44, 127.07 (d, $\text{C}_{o/m}$), 40.38, 40.25 (s), 28.15, 27.09 (q, t-Bu) ppm.

IR (CCl_4): 3060 (vw, C-H arom.), 2970 (m-s), 2930, 2900, 2870 (w, C-H aliph.), 1685 (s, C=O), 1655 (s, C=N), 1600 (vw, Arom.), 1480 (m), 1460 (w), 1440 (vw), 1390, 1365, 1270, 1230, 1200 (w), 1120 (m-s) cm^{-1} .

MS (70 eV/20 $^{\circ}$ C): 245 (M^+ , 8%), 203 (6%), 188 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 100%), 173 (9%), 160 (10%), 145 (53%), 104 ($\text{Ph}-\text{CN}^+-\text{H}$, 87%), 91 (23%), 85 ($\text{t-BuHC}=\text{N}-\text{H}^{1+}$, 15%), 77 (35%), 57 (t-Bu^+ , 86%), 51 (18%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}$ (245.36) Ber. C: 78.32 H: 9.45 N: 5.71

Gef. C: 78.53 H: 9.48 N: 5.91

N-(Tert.-butyl-phenyl)methylen-benzamid 35cf

Darstellung nach Methode B aus N-Silylimin 32c und Benzoylchlorid 34f. Umkristallisieren des Rohprodukts aus n-Hexan ergibt lange, farblose Nadeln. Schmp. 97-98°C (n-Hexan), Ausbeute 4.1 g (77% d.Th.).

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, RT): 7.95-6.90 (m, 10H, Ph-H), 1.33 (s, 9H, t-Bu-H) ppm.

¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, RT): 180.00, 179.49 (s, C=O/C=N), 136.11, 133.63 (s, C_i), 132.56 (d, C_p), 128.77 (d, C_{o/m}), 128.17 (d, C_{o/m/p}), 127.50, 126.28 (d, C_{o/m}), 40.62 (s), 28.06 (q, t-Bu) ppm.

IR (CCl₄): 3080, 3060, 3030 (vw, C-H arom.), 2970 (m), 2930, 2900, 2860 (vw, C-H aliph.), 1675 (s, C=O), 1655 (s, C=N), 1600 (w), 1580 (vw, Arom.), 1490 (vw), 1475, 1465, 1450, 1440 (w), 1390 (vw), 1365 (w), 1310 (m), 1260 (s), 1200, 1170 (w) cm⁻¹.

MS (70 eV/30°C): 266 (M⁺+1, 4%), 265 (M⁺, 14%), 208 (M⁺-t-Bu, 48%), 162 (63%), 121 (52%), 105 (PhHC=N-H⁺, 100%), 103 (23%), 77 (77%), 57 (t-Bu⁺, 27%), 51 (38%).

C₁₈H₁₉NO (265.35) Ber. C: 81.48 H: 7.22 N: 5.28

Gef. C: 81.52 H: 7.29 N: 5.43

N-Phenylmethylen-acetamid 35da

Darstellung nach Methode C aus N-Silylimin 32d und Acetylchlorid 34a. Destillation des Rohprodukts über 10 cm-Vigreux-Kolonne (unter N₂) liefert eine farblose Flüssigkeit, die wegen des ähnlichen Siedepunkts stets geringe Mengen des Edukts 32d (Sdp. 42-43°C/0.05 Torr) enthält. Sdp. 42°C/0.02

Torr, Ausbeute 1.7 g (57% d.Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (25.15 MHz, CDCl_3 , RT): 8.50 (s, 1H, H-C=N), 8.00-7.75 (m, 2H, Ph-H_O), 7.65-7.40 (m, 3H, Ph-H_{m/p}), 2.35 (s, 3H, CH₃) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CDCl_3): 186.74 (s, C=O), 160.50 (d, C=N), 133.84 (s, C_i), 132.51 (d, C_p), 129.14, 128.41 (d, C_{o/m}), 27.48 (q, CH₃) ppm.

Das zu den Messungen verwendete CDCl_3 muß wegen der Empfindlichkeit von 35da gegen Wasser- und Säurespuren vor Gebrauch unbedingt über Aluminiumoxid filtriert werden.

IR (CCl_4): 3075, 3040 (w, C-H arom.), 2900 (w, C-H aliph.), 1710 (s, C=O), 1625 (s, C=N), 1600, 1580 (m, Arom.), 1500 (w), 1455 (m), 1425 (w), 1375, 1355 (m), 1315 (w), 1230 (m), 1190, 1175 (s), 1100 (vw) cm^{-1} .

MS (70 eV/150°C): 165 ($\text{M}^+ + \text{H}_2\text{O}$, 9%), 147 (M^+ , 100%), 132 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 54%), 119 (9%), 104 (Ph-CN-H, 64%), 91 (13%), 77 (52%), 51 (31%), 43 ($\text{CH}_3 - \dot{\text{C}}=\text{O}$, 62%).

N-Phenylmethylen-trimethylacetamid 35dd

Darstellung nach Methode A aus N-Silylimin 32d und Pivaloylchlorid 34d. Destillation des Rohprodukts (unter N_2) ergibt farbloses Öl, das erstarrt; Umkristallisieren aus warmen n-Hexan liefert lange, farblose Nadeln. Sop. 75°C/0.03 Torr. Schmp. 30-31°C (n-Hexan), Ausbeute 3.0 g (79% d.Th.).

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , RT): 8.50 (s, 1H, H-C=N), 7.75-8.00 (m, 2H, Ph-H_O), 7.65-7.35 (m, 3H, Ph-H_{m/p}), 1.28 (s, 9H, t-Bu-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CDCl_3 , RT): 195.08 (s, C=O), 161.10 (d,

C=N), 134.45 (s, C_i), 132.63 (d, C_p), 129.38, 128.68 (d, C_{o/m}), 40.80 (s), 26.88 (q, t-Bu) ppm.

IR (CCl₄): 3060, 3040 (w, C-H arom.), 2960, 2930 (s), 2870 (m, C-H aliph.), 1695 (s, C=O), 1635, 1625, 1610 (s, C=N), 1600 (w), 1580 (m, Arom.), 1480, 1450 (m), 1390, 1365, 1310, 1275 (w), 1105, 1095 (s), 1020 (s) cm⁻¹.

MS (70 eV/20°C): 189 (M⁺, 34%), 161 (12%), 146 (4%), 145 (17%), 133 (19%), 132 (M⁺-t-Bu, 83%), 107 (6%), 106 (PhHC=NH₂⁺, 38%), 104 (33%), 103 (9%), 91 (7%), 77 (52%), 57 (t-Bu⁺, 84%), 51 (28%), 41 (48%).

C₁₂H₁₅NO (189.25) Ber. C: 76.16 H: 7.99 N: 7.40

Gef. C: 76.27 H: 8.33 N: 7.27

N-Phenylmethylen-benzamid 35df

Darstellung nach Methode A aus N-Silylimin 32d und Benzoylchlorid 34f. Destillation des Rohprodukts (unter N₂) ergibt ein gelbes Öl, das langsam erstarrt. Sdp. 116°C/0.02, Ausbeute 3.2 g (77% d.Th.) (Lit. ⁷³ enthält keine Daten).

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, RT): 8.90 (s, 1H, H-C=N), 8.45-8.05 (m, 4H, Ph-H_o), 7.85-7.40 (m, 6H, Ph-H_{m/p}) ppm.

¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, RT): 180.49 (s, C=O), 164.20 (d, C=N), 134.20 (s, C_i-Benzoyl), 133.20 (d, C_p-Benzoyl), 133.02 (s,d, C_{i/p}), 129.80 (d, C_{o/m}), 129.65 (d, C_{o/m}-Benzoyl), 128.65 (d, C_{o/m}), 128.20 (C_{o/m}-Benzoyl) ppm.

IR (CCl₄): 3085, 3065 (w, C-H arom.), 2980, 2880 (w), 1675 (s, C=O), 1620 (s, C=N), 1595, 1570 (m, Arom.), 1490, 1475 (w), 1445 (s), 1365, 1310 (m), 1255, 1240, 1210 (s), 1170 (m) cm⁻¹.

MS (70 eV/40⁰C): 209 (M⁺, 33%), 105 (PhHC=N-H¹⁺, 78%), 77 (48%), 51 (14%), 28 (6%).

C₁₄H₁₁NO (209.25) Ber. C: 80.36 H: 5.30 N: 6.69

Gef. C: 80.08 H: 5.36 N: 6.87

N-Phenylmethylen-4-methylbenzamid 35dg

Darstellung nach Methode A aus N-Silylimin 32d und 4-Methylbenzoylchlorid 34g. Destillation des Rohprodukts (unter N₂) ergibt ein gelbes Öl, das langsam erstarrt. Sdp. 137⁰C/0.05 Torr, Ausbeute 3.4 g (76% d.Th.) (95% ⁷²).

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, RT): 8.83 (s, 1H, H-C=N), 8.35-7.10 (m, 9H, Ar-H), 2.47 (s, 3H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, RT): 180.40 (s, C=O), 163.99 (d, C=N), 144.00 (s, C_i-Benzoyl), 134.26 (s, C_i), 132.87 (d, C_p), 130.41 (s, C_p-Benzoyl), 129.89 (d, C_{o/m}-Benzoyl), 129.59 (d, C_{o/m}), 128.92 (d, C_{o/m}-Benzoyl), 128.59 (d, C_{o/m}), 21.48 (q, CH₃) ppm.

Abkühlen einer Probe auf -60⁰C bringt keine signifikante Veränderung gegenüber dem RT-Spektrum.

IR (CCl₄): 3060, 3040 (w, C-H arom.), 2920 (w), 1675 (s), 1650 (m, C=O), 1630, 1620, 1610 (s, C=N), 1575 (s, Arom.), 1480, 1450, 1365, 1305 (m), 1260, 1210, 1170 (s), 1070 (m), 1040, 1015 (s) cm⁻¹.

MS (70 eV/150⁰C): 223 (M⁺, 38%), 135 (28%), 119 (p-Tol- $\dot{C}$ =O, 100%), 106 (49%), 105 (52%), 91 (73%), 77 (53%), 65 (39%), 51 (24%), 39 (14%).

C₁₅H₁₃NO (223.28) Ber. C: 80.69 H: 5.87 N: 6.27

Gef. C: 80.77 N: 5.78 H: 6.30

Umsetzung von N-Acylimin 35da mit Methanol zu N-Phenyl-
(methoxy)methylacetamid 36

3.0 g (20.4 mmol) N-Acylimin 35da werden in 100 ml absolutem Methanol unter Rühren und leichtem Erwärmen gelöst. Nach 30 min Rühren bei RT wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der fäblose Rückstand aus n-Hexan/MeOH (15:1) umkristallisiert. Einengen der Mutterlauge liefert weiteres Produkt. Schmp. 93-95 °C (Zers.), Gesamtausbeute 3.4 g (93% d.Th.).

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, RT): 7.37 (m, 5H, Ph-H), 6.70 (d, br, 1H, NH), 6.15 (d, 1H, CH, J=9.4 Hz), 3.40 (s, 3H, OCH₃), 1.95 (s, 3H, CO-CH₃) ppm.

IR (Nujol); 3280 (s), 3190 (w, N-H), 1640 (s, Amid I), 1595 (w, Arom.), 1530 (s, Amid II), 1495, 1485 (m), 1320, 1305 (w), 1265 (m-s), 1195, 1185, 1175 (m) cm⁻¹.

MS (70 eV/30 °C): 179 (M⁺, 2%), 165 (M⁺-CH₂, 17%), 164 (M⁺-CH₃, 100%), 148 (M⁺-OCH₃, 26%), 147 (61%), 136 (12%), 132 (21%), 122 (51%), 121 (PhHC⁺-OCH₃, 63%), 106 (PhHC⁺=NH₂, 81%), 105 (77%), 104 (60%), 91 (22%), 77 (62%), 61 (38%).

C₁₀H₁₃NO₂ (179.19) Ber. C: 67.02 H: 7.31 N: 7.85

Gef. C: 67.39 H: 7.11 N: 7.55

E.4. Synthese der N-Methoxymethyl-benzimidssäurealkylester 37

N-(Methoxy-phenylmethyl)-benzimidssäureethylester 37a

Zu 7.5 g (50 mmol) Benzimidssäureethylester 39fb und 5.6 g (55 mmol, 7.7 ml) Triethylamin in 50 ml wasserfreiem n-Hexan tropft man 7.8 g (50 mmol) (Phenyl-chlormethyl)-methylether 38a (Darstellung nach Lit. ⁸⁴), gelöst in 50 ml n-Hexan. Nach Rühren über Nacht bei RT wird noch 3h zum Rückfluß erhitzt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt (D4-Fritte) und mit n-Hexan gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden am Rotationsverdampfer vom n-Hexan befreit, der gelbe, ölige Rückstand Kurzweg-destilliert (Kugelrohr). Man erhält ein farblose Öl (Sdp. 125-130⁰C (Badtemp.)/0.07 Torr), das zu farblosen Nadeln erstarrt (Schmp. 46-47⁰C). Ausbeute 10.2 g (76% d.Th.).

Verbindung 37a kann in gleicher Ausbeute und Reinheit auch aus 9.3 g (50 mmol) Benzimidssäureethylester-hydrochlorid 40fb und 11.1 g (110 mmol) NEt₃ bei gleicher Versuchsführung erhalten werden.

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, RT): 7.60-7.05 (m, 10H, Ph-H), 5.43 (s, 1H, CH), 4.47 (q, 2H, CH₂, J=7.0 Hz), 3.24 (s, 3H, OCH₃), 1.38 (t, 3H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, RT): 162.71 (s, C=N), 141.30, 132.20 (s, C_i), 129.71 (d, C_p), 128.20, 127.74, 127.07 (d, C_{o/m}), 91.46 (d, CH), 61.91 (t, OCH₂), 53.60 (q, OCH₃), 14.35 (q, CH₃) ppm.

IR (KBr): 3060, 3030 (w, C-H arom.), 2980 (m), 2930 (m-w), 2850, 2810 (w, C-H aliph.), 1645 (s, C=N), 1595 (m-w), 1575

(w, Arom.), 1490 (m-w), 1465 (w), 1455 (vw), 1450 (m), 1440 (m-w), 1385 (w), 1355 (m), 1340 (vw), 1265 (s, br), 1175 (m-w), 1150 (m), 1105 (m-s) cm^{-1} .

MS (70 eV/20°C): 269 (M^+ , 100%), 238 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_3$, 78%), 121 ($\text{PhHC}^+\text{OCH}_3$, 78%), 105 ($\text{Ph}-\dot{\text{C}}=\text{O}$, 37%), 77 (28%), 28 (57%).

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ (269.34) Ber. C: 75.81 H: 7.11 N: 5.20

Gef. C: 75.73 H: 7.13 N: 5.31

N-Methoxymethyl-benzimidssäureethylester 37b

Die Darstellung erfolgt analog zu 37a aus Benzimidssäureethylester 39fb und käuflichem Chlormethyl-methylether 38b; Ansatzgröße 40 mmol, 13h Kochen unter Rückfluß.

Das Rohprodukt wird über eine 10 cm-Vigreux-Kolonne destilliert; man erhält so ein farbloses Öl. Sdp. 57-59 °C/0.05 Torr, Ausbeute 4.85 g (62% d.Th.).

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , RT): 7.35 (m, 5H, Ph-H), 4.68 (s, 2H, CH_2), 4.28 (q, 2H, CH_2 , $J=7.0\text{Hz}$), 3.35 (s, 3H, OCH_3), 1.32 (t, 3H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CDCl_3 , RT): 160.77 (s, C=N), 131.71 (s, C_i), 129.56 (d, C_p), 127.95, 127.50 (d, $\text{C}_{o/m}$), 82.66 (t, OCH_2N), 61.34 (t, OCH_2), 55.18 (s, OCH_3), 13.98 (q, CH_3) ppm.

IR (Film): 3030 (vw, C-H arom.), 2950, 2900, 2870, 2800 (w, C-H aliph.), 1660 (s, C=N), 1595 (w), 1575 (vw, Arom.), 1485, 1465 (vw), 1440, 1385, 1375, 1355 (w), 1265 (s, br), 1185 (w), 1175 (vw), 1145, 1135 (w), 1110 (sh), 1100 (m, br) cm^{-1} .

MS (70 eV/150°C): 193 (M^+ , 31%), 192 (99%), 188 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$,

8%), 164 ($M^+ - C_2H_5$, 100%), 162 ($M^+ - OCH_3$, 33%), 160 (12%), 150 (62%), 134 (18%), 119 (47%), 120 (37%), 105 ($PhHC\dot{N}H_2$, 90%), 104 (78%), 77 (64%), 45 ($H_2\dot{C}OCH_3$, 42%).

$C_{10}H_{15}NO_2$ (193.25) Ber. C: 68.37 H: 7.82 N: 7.25

Gef. C: 68.11 H: 7.61 N: 6.89

N-(Methoxy-phenylmethyl)-benzimid säureisopropylester 37c

Die Darstellung erfolgt analog zu 37a aus 8.2 g (50 mmol) Benzimid säureisopropylester 39fc und 7.8 g (50 mmol) (Phenyl-chlormethyl)-methylether 38a. Kurzwegdestillation des Rohprodukts liefert ein farbloses Öl. Sdp. 120-125⁰C (Badtemp.)/0.05 Torr, Ausbeute 12.5 g (88% d. Th.).

¹H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$, RT): 7.50-7.00 (m, 10H, Ph-H), 5.6-5.1 (m, 2H, NCHO und i-Pr-CH), 3.10 (s, 3H, OCH_3), 1.38, 1.33 (d, 6H, i-Pr- CH_3 diaster., J=6.0 Hz) ppm.

¹³C-NMR (25.15 MHz, $CDCl_3$, RT): 161.96 (s, C-N), 141.27, 132.31 (s, C_1), 129.44 (d, C_p), 128.02, 127.56, 126.89 (d, $C_{o/m}$), 91.34 (d, OCHN), 67.68 (d, i-Pr-CH), 53.42 (q, OCH_3), 21.75 (q, i-Pr- CH_3) ppm.

IR (CCl_4): 3060 (vw), 3050, 3010 (w, C-H arom.), 2960 (m), 2910 (m-w), 2880, 2850, 2800 (w, C-H aliph.), 1650 (s, C=N), 1595, 1575 (w, Arom.), 1485, 1455, 1440, (w), 1375 (vw), 1360 (w), 1340, 1320 (w), 1265 (s), 1175 (w), 1140, 1125 (vw), 1100 (m-s), 1080, 1065 (m), 1045 (m-w), 1015 (w) cm^{-1} .

MS (70 eV/120⁰C): 283 ($M^+ < 1\%$), 121 ($PhHC\dot{C}OCH_3$, 100%), 106 ($PhC\dot{N}H$, 48%), 105 ($PhHC=NH\dot{+}$, 100%), 77 (67%).

$C_{18}H_{21}NO_2$ (283.37) Ber. C: 76.30 H: 7.47 N: 4.94

Gef. C: 76.51 H: 7.88 N: 4.95

E.5. Synthese der 1-Alkoxy-2-azapropenylium-hexachloroantimonate 41a-1

Triethyloxonium-hexachloroantimonat 41a wurde nach Lit.⁸⁵, Trimethyloxonium-hexachloroantimonat 41c nach Lit.⁸⁶ hergestellt.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Salze 41a-h, j-k:

Zu einer Lösung von 4.38 g (10 mmol) Triethyloxonium-hexachloroantimonat 41a in 45 ml wasserfreiem 1,2-Dichlorethan gibt man bei RT 10 mmol des entsprechenden N-Methylen-carbonsäureamids 35. Nach 15-17h Rühren bei RT ist die Reaktion beendet.

Kristallisation und Reinigung erfolgen wie unten angegeben. Die erhaltenen Kristalle werden abgefrittet, mit CCl_4 oder Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ansatzgrößen variieren zwischen 5 und 12 mmol.

1-Ethoxy-1-methyl-3,3-diphenyl-2-azapropenylium-hexachloroantimonat 41a

Aus 1.9 g (8.5 mmol) 35aa und 3.7 g (8.5 mmol) 41a.

Das nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum zurückbleibende gelbe, sirupöse Öl wird in 20 ml CH_2Cl_2 aufgenommen. Der bei Zutropfen (unter Rühren) von ca. 150 ml Diethylether ausfallende feinkristalline Niederschlag wird abgefrittet, und in einem Gemisch aus 5 ml Acetonitril und 30 ml CH_2Cl_2 gelöst. Bei RT wird unter Rühren Diethylether bis zur beständigen Trübung zugegeben. Nach Erwärmen bis zur Klärung der Lösung impft man an und läßt dann Abkühlen. Man erhält

schwach gelbe, klare Kristalle.

Das Produkt schließt manchmal einheitlich $1/2$ mol Diethylether ins Kristallgitter (42ax $1/2$ Et₂O) ein; dieser ist nur sehr locker gebunden und verflüchtigt sich schon beim Pulvern der Kristalle im N₂-Strom. Schmp. (41a) = Schmp. (41ax $1/2$ Et₂O) 123-125°C (Zers.), Ausbeute 78% (97-102°C, Ausbeute 60%^{18,19}).

IR (41a, Nujol): 1720 (s, vbr, strukturiert, C=N⁺=C), 1595 (s), 1580 (sh, Arom.), 1495 (w), 1315 (vs, br), 1285 (s), 1270 (sh), 1185, 1175 (w), 1165 (m), 1145 (sh) cm⁻¹.

IR (41ax $1/2$ Et₂O): 1840 (s, vbr, strukturiert, C=N⁺=C), 1590 (s, Arom.), 1500, 1410 (w), 1320, 1305, 1295, 1285 (vs), 1170 (m), 1155 (s), 1110 (m-w) cm⁻¹.

Weitere spektroskopische Daten in Lit.¹⁸.

C₁₇H₁₈Cl₆NOSb (586.81) Ber. C: 34.80 H: 3.09 N: 2.39

Gef. C: 34.64 H: 3.19 N: 2.66

1-Ethoxy-1-tert.-butyl-3,3-diphenyl-2-azapropenylum-hexachloroantimonat 42b

Aus 1.4 g (5.3 mmol) 35ad und 2.3 g (5.3 mmol) 41a.

Zur Reaktionslösung gibt man CCl₄ bis zur beständigen Trübung. Nach beendeter Kristallisation bei RT kühlt man stufenweise (+5°C, -20°C) ab, trennt die Kristalle ab und kristallisiert sie aus ca. 6 ml wasserfreiem CHCl₃ um. Man erhält große, farblose Kristalle der Zusammensetzung 42axCHCl₃. Beim Trocknen im Hochvakuum (40-50°C) entweicht das Chloroform quantitativ; es bleibt ein farbloses Pulver (42b) zurück. Schmp. 135-137°C (Zers.), Ausbeute 2.5 g (74%

d.Th.).

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , RT): 7.80 (m, 10H, Ph-H), 4.60 (q, 2H, CH_2 , $J=7.0$ Hz), 1.62 (t, 3H, CH_3), 1.33 (s, 9H, t-Bu-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CD_3NO_2 , RT): 173.00, 169.57 (s, $\text{C}=\text{N}^+=\text{C}$), 137.39 (d, C_p), 131.96 (s, C_i), 133.26, 131.14 (d, $\text{C}_{o/m}$), 72.77 (t, OCH_2), 14.08 (q, CH_3), 42.62 (s), 27.64 (q, t-Bu) ppm.

IR (Nujol): 1760 (s, vbr, strukturiert, $\text{C}=\text{N}^+=\text{C}$), 1590 (m-s, Arom.), 1325 (s), 1315 (vs), 1305 (s), 1290 (vs), 1225, 1205, 1180, 1150, 1140 (w) cm^{-1} .

FD-MS (CH_3NO_2): 329 ($\text{M}^+ + \text{Cl}$, 9%), 296 (3%), 295 (28%), 294 (M^+ , 100%).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Cl}_6\text{NOSb}$ (628.89) Ber. C: 38.20 H: 3.85 N: 2.23

Gef. C: 37.94 H: 3.80 N: 2.27

1-Ethoxy-1,3,3-triphenyl-2-azapropenylium-hexachloroantimonat 42c

Aus 1.3 g (4.5 mmol) 35af und 1.95 g (4.5 mmol) 41a.

Zur Reaktionslösung gibt man CCl_4 bis zur beständigen Trübung; dann erwärmt man bis diese vollständig verschwindet. Beim Abkühlen auf RT (später $+5^\circ\text{C}$) scheiden sich farblose Nadeln ab. Zugabe von CCl_4 zur Mutterlauge liefert weiteres Produkt. Schmp. $149-150^\circ\text{C}$ (Zers.), Gesamtausbeute 1.9 g (66% d.Th.).

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CD_3NO_2 , RT): 8.30-7.40 (m, 15H, Ph-H), 4.88 (q, 2H, CH_2 , $J=6.9$ Hz), 1.68 (t, 3H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CD_3NO_2 , RT): 176.06, 167.84 (s, $\text{C}=\text{N}^+=\text{C}$),

138.27 (d, C_p-Ph), 137.48 (d, C_p-Ph₂), 133.75 (d, C_{o/m}-Ph₂), 132.63 (s, C_i-Ph₂), 131.59, 131.35 (d, C_{o/m}-Ph), 131.05 (d, C_{o/m}-Ph₂), 127.50 (s, C_i-Ph), 73.11 (t, OCH₂), 14.35 (q, CH₃) ppm.

IR (Nujol): 1705 (s, vbr, strukturiert, C=N⁺=C), 1595 (s, Arom.), 1325, 1305 (vs), 1280, 1185, 1165, 1155 (s) cm⁻¹.

FD-MS (CH₃NO₂): 349 (M⁺+Cl, 27%), 316 (50%), 315 (59%), 314 (M⁺, 100%).

C₂₂H₂₀Cl₆NOSb (648.88) Ber. C: 40.72 H: 3.11 N: 2.16

Gef. C: 40.74 H: 2.84 N: 2.00

1-Ethoxy-3,3-diphenyl-1-p-tolyl-2-azapropenylium-hexachloroantimonat 42d

Darstellung aus 35ag und 41a nach Lit ^{18,101}.

1-Ethoxy-3,3-di-tert.-butyl-1-methyl-2-azapropenylium-hexachloroantimonat 42e

Aus 1.3 g (7.0 mmol) 35ba und 3.05 g (7.0 mmol) 41a.

Die Reaktionslösung wird filtriert und Diethylether bis zur Trübung zugegeben. Beim Erwärmen klärt sich die Lösung wieder. Stufenweises Abkühlen wie bei 42b ergibt farblose Kristalle. Wiederholung der Prozedur mit der Mutterlauge liefert weiteres Produkt. Schmp. 173-175⁰C (Zers.), Gesamtausbeute 2.9 g (76% d.Th.).

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃/CD₃CN, RT): 4.12 (q, 2H, CH₂, J=7.0 Hz), 2.58 (s, 3H, CH₃), 1.52 (t, 3H, CH₃), 1.43 (s, 18H, t-Bu-H) ppm.

¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃/CD₃CN, RT): 189.59, 157.75 (s,

$C=\overset{+}{N}=C$), 70.41 (t, OCH_2), 44.59 (s), 28.91 (q, t-Bu), 21.27 (q, CH_3), 13.89 (q, CH_2CH_3) ppm.

IR (Nujol): 1875 (s, br, strukturiert, $C=\overset{+}{N}=C$), 1405 (m), 1310 (vs), 1245, 1145 (w), 1110 (m) cm^{-1} .

FD-MS (CH_3NO_2): 212 (M^+ , 100%).

UV: s. Tab.27 (Kap. C.7.).

$C_{13}H_{26}Cl_6NOSb$ (546.88) Ber. C: 28.55 H: 4.79 N: 2.56

Gef. C: 28.70 H: 4.79 N: 2.67

1-Ethoxy-1,3,3-tri-tert.-butyl-2-azapropenylium-hexachloro- antimonat 42f

Aus 1.9 g (8.3 mmol) 35db und 3.65 g (8.3 mmol) 41a.

Das Volumen der Reaktionslösung wird im Vakuum auf die Hälfte reduziert und Diethylether bis zur beständigen Trübung zugesetzt. Bei Erwärmen klärt sich die Lösung. Stufenweises Abkühlen wie bei 42b ergibt farblose Kristalle der Zusammensetzung 42f $\times 1/2 ClCH_2CH_2Cl$. Schmp. 197-200 $^{\circ}C$, Ausbeute 4.40 g (83% d.Th.).

^1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3/CD_3CN$, RT): 4.07 (q, 2H, CH_2 , $J=7.0$ Hz), 3.77 (s, 2H, 1,2-Dichlorethan), 1.55 (t, CH_2CH_3), 1.48 (s, t-Bu-H), 1.38 (s, t-Bu $_2$ -H, $\Sigma 30H$) ppm.

^{13}C -NMR (25.15 MHz, $CDCl_3$, RT): 188.25, 163.38 (s, $C=\overset{+}{N}=C$), 69.95 (t, OCH_2), 44.02 (s, $C_{quart.}$ -t-Bu $_2$; t, 1,2-Dichlorethan), 29.39 (q, t-Bu $_2$), 39.07 (s), 27.06 (q, t-Bu), 14.01 (q, CH_2CH_3) ppm.

IR (Nujol): 1885 (s, br, $C=\overset{+}{N}=C$), 1425 (m-s), 1400 (w), 1390, 1300 (s), 1235, 1225, 1180 (m), 1155, 1115 (w) cm^{-1} .

FD-MS (CH_3NO_2): 289 ($M^+ + Cl$, 4%), 254 (M^+ , 100%).

$C_{16}H_{32}Cl_6NOSb \times 1/2 ClCH_2CH_2Cl$ (638.38)

Ber. C: 31.99 H: 5.37 N: 2.19

Gef. C: 32.05 H: 5.41 N: 2.28

1-Ethoxy-3,3-di-tert.-butyl-1-phenyl-2-azapropenylium-hexachloroantimonat 42g

Aus 2.45 g (10 mmol) 35bf und 4.35 g (10 mmol) 41a.

Nach Einengen auf ca. die Hälfte des Lösungsmittelvolumens gibt man Diethylether unter Rühren bis zur beginnenden Kristallisation zu, läßt über Nacht stehen und kühlt stufenweise ab wie bei 42b. Farblose Kristalle, Schmp. 181-182°C (Zers.), Ausbeute 4.8 g (78% d.Th.).

^1H -NMR (60 MHz, CD_3CN , RT): 7.83 (m, 5H, Ph-H), 4.37 (q, 2H, CH_2 , $J=7.0$ Hz), 1.65 (t, CH_3), 1.65 (s, t-Bu-H, $\Sigma 21H$) ppm.

^{13}C -NMR (25.15 MHz, $CDCl_3$, RT): 193.62, 155.20 (s, $C=\overset{+}{N}=C$), 136.51 (d, C_p), 130.38, 128.29 (d, $C_{o/m}$), 122.10 (s, C_1), 70.29 (t, OCH_2), 45.50 (s), 29.46 (q, t-Bu), 14.01 (q, CH_2CH_3) ppm.

IR (Nujol): 1845 (s, br, strukturiert, $C=\overset{+}{N}=C$), 1600 (w, Arom.), 1425 (m), 1405 (w), 1390 (m-s), 1325, 1315, 1305 (m-s), 1185 (w), 1115 (m) cm^{-1} .

FD-MS (CH_3NO_2): 309 ($M^+ + Cl$, 4%), 274 (M^+ , 100%).

$C_{18}H_{28}Cl_6NOSb$ (608.88) Ber. C: 35.51 H: 4.63 N: 2.30

Gef. C: 35.61 H: 4.57 N: 2.39

1-Ethoxy-3-tert.-butyl-3-phenyl-1-iso-propyl-2-azapropenylium-hexachloroantimonat 42h

Aus 2.2 g (9.4 mmol) 35cc und 4,1 g (9.4 mmol) 41a.

Nach Entfernen aller leichtflüchtigen Bestandteile im Vakuum nimmt man den Rückstand in wenig Acetonitril auf, und gibt bei Siedehitze solange Diethylether zu, bis sich eine schwache, beständige Trübung bildet. Beim Abkühlen entstehen große, farblose Kristalle. Schmp. 119°C (Zers.), Ausbeute 4.35 g (78% d.Th.).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , RT): 7.76-7.68 (m, 5H, Ph-H), 4.41-4.30 (2dq, 2H, OCH_2 , $^3\text{J}=7.1$ Hz), 3.22 (sept, 1H, i-Pr-CH, $^3\text{J}=6.9$ Hz), 1.61 (t, 3H, CH_2CH_3), 1.58 (s, 9H, t-Bu-H), 1.36, 1.33 (d, 6H, i-Pr- CH_3 diaster.) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CDCl_3 , RT): 180.25, 166.57 (s, $\text{C}=\text{N}^+=\text{C}$), 134.72 (d, C_p), 130.11 (s, C_i), 130.20, 128.22 (d, $\text{C}_\text{o/m}$), 71.01 (t, OCH_2), 42.65 (s, t-Bu), 35.10 (d, i-Pr), 29.21 (q, t-Bu), 19.11, 18.75 (q, i-Pr- CH_3 diaster.), 13.92 (q, CH_2CH_3) ppm.

Zur Temperaturabhängigkeit des $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums von 42h s. Kap. C.2.3.5..

IR (Nujol): 1850 (s, br, strukturiert, $\text{C}=\text{N}^+=\text{C}$), 1585 (m, Arom.), 1330, 1300 (m), 1255 (vs), 1175 (s), 1160 (sh), 1105 (w), 1090 (m) cm^{-1} .

FD-MS (CH_3NO_2): 260 (M^+ , 100%).

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{Cl}_6\text{NOSb}$ (594.87) Ber. C: 34.32 H: 4.41 N: 2.35

Gef. C: 34.20 H: 4.34 N: 2.25

1-Ethoxy-1,3-di-tert.-butyl-3-phenyl-2-azapropenylium-hexachloroantimonat 42j

Aus 1.3 g (5.2 mmol) 35cd und 2.3 g (5.2 mmol) 41a.

Aufarbeitung analog zu 42h. Schmp. 155°C (Zers.), Ausbeute

1.6 g (50% d.Th.).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , RT): 7.77-7.65 (m, 5H, Ph-H), 4.42, 4.36 (dq, 2H, CH_2 diaster., $^1J=17.0$ Hz, $^3J=7.1$ Hz), 1.64 (t, 3H, CH_3 , $^3J=7.1$ Hz), 1.59 (s, 9H, t-Bu-H), 1.35 (s, 9H, t-Bu-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CDCl_3 , RT): 179.40, 167.45 (s, $\text{C}=\text{N}^+=\text{C}$), 134.81 (d, C_p), 129.87 (s, C_i), 130.32, 128.10 (d, $\text{C}_{o/m}$), 71.14 (t, OCH_2), 42.60, 40.01 (s), 29.24, 27.12 (q, t-Bu), 13.95 (q, CH_2CH_3) ppm.

IR (Nujol): 1900 (s, br, strukturiert, $\text{C}=\text{N}^+=\text{C}$), 1595 (w, Arom.), 1300 (s), 1270 (w), 1225 (m), 1210 (sh), 1175 (w), 1115, 1075 (w), 1025, 1010, 1000 (m) cm^{-1} .

FD-MS (CH_3NO_2): 274 (M^+ , 100%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{Cl}_6\text{NOSb}$ (608.89) Ber. C: 35.51 H: 4.63 N: 2.30

Gef. C: 35.58 H: 4.41 N: 2.19

1-Ethoxy-1-tert.-butyl-1,3-diphenyl-2-azapropenylium-hexachloroantimonat 42k

Aus 2.7 g (10 mmol) 35cf und 4.35 g (10 mmol) 41a.

Aufarbeitung analog zu 42h. Große, farblose Kristalle, Schmp. 146°C (Zers.), Ausbeute 4.6 g (73% d.Th.).

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , RT): 8.00-7.65 (m, 10H, Ph-H), 4.90-4.40 (m, 2H, CH_2 diaster.), 1.73 (q, 3H, CH_3 , $J=7.2$ Hz), 1.66 (s, 9H, t-Bu-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CDCl_3 , RT): 185.28, 161.80 (s, $\text{C}=\text{N}^+=\text{C}$), 137.42, 134.84 (d, C_p), 130.69 (s, C_i), 130.56, 130.20, 129.38, 128.41 (d, $\text{C}_{o/m}$), 122.46 (s, C_i), 71.68 (t, OCH_2), 43.93 (s), 29.61 (q, t-Bu), 14.41 (q, CH_3) ppm.

IR (Nujol): 1785 (s, br, $C=\overset{+}{N}=C$), 1600 (m, Arom.), 1330 (s), 1310 (sh), 1275 (m), 1205 (w), 1185 (m), 1145 (w), 1115 (m), 1075 (w), 1025, 1000 (m) cm^{-1} .

FD-MS (CH_3NO_2): 294 (M^+ , 100%).

$C_{20}H_{24}Cl_6NOSb$ (628.88) Ber. C: 38.20 H: 3.85 N: 2.23

Gef. C: 38.14 H: 3.71 N: 2.21

1-Methoxy-3-tert.-butyl-3-phenyl-1-iso-propyl-2-azapropenylium-hexachloroantimonat 42i

Zu 2.7 g (6.8 mmol) Triethyloxonium-hexachloroantimonat 41b in 20 ml wasserfreiem Nitromethan gibt man 1.6 g (6.8 mmol) 35cc und läßt 15h bei RT rühren. Das Lösungsmittel wird im Vakuum zur Hälfte abgedampft, dann gibt man ca. 60-70 ml Diethylether zu. Bei Erwärmen verschwindet die entstandene Trübung wieder. Bei Abkühlen auf $+5^{\circ}C$ bilden sich einige wenige Kristalle, die als Impfkristalle dienen; nochmalige Zugabe von 30 ml Diethylether und Abkühlen auf $-20^{\circ}C$ liefert farblose Kristalle. Schmp. $129-131^{\circ}C$ (Zers.), Ausbeute 2.4 g (59% d.Th.).

^1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$, RT): 7.73 (m, 5H, Ph-H), 4.17 (s, 3H, OCH_3), 3.28 (sept, 1H, i-Pr-CH, $J=6.8$ Hz), 1.60 (s, 9H, t-Bu-H), 1.32 (d, verbreitert, 6H, i-Pr- CH_3) ppm.

^{13}C -NMR (25.15 MHz, $CDCl_3$, RT): 181.22, 167.97 (s, $C=\overset{+}{N}=C$), 135.05 (d, C_p), 131.35 (s, C_1), 130.38, 129.50 (d, $C_{o/m}$), 61.00 (q, OCH_3), 43.17 (s, t-Bu), 35.37 (d, i-Pr-CH), 28.91 (q, t-Bu), 19.05, 18.66 (d, i-Pr- CH_3 diaster.) ppm.

IR (Nujol): 1840 (s, br, $C=\overset{+}{N}=C$), 1595 (m, Arom.), 1335 (m), 1265 (s, br), 1195 (m), 1175 (m, br), 1100 (w) cm^{-1} .

$C_{16}H_{24}Cl_6NOSb$ (580.85) Ber. C: 33.09 H: 4.16 N: 2.41

Gef. C: 32.30 H: 4.20 N: 2.48

Darstellung der Hexachloroantimonate 421,m aus den Verbindungen 37a,b

1-Ethoxy-1,3-diphenyl-2-azapropenylium-hexachloroantimonat

421

Zu 3.0 g (10 mmol, 1.3 ml) $SbCl_5$ in 30 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 (Reaktionsgefäß: Frittenkolben) tropft man bei $-78^{\circ}C$ 0.79 g (10 mmol, 0.72 ml) Acetylchlorid in 10 ml CH_2Cl_2 und läßt 10 min rühren. Zu der farblosen Suspension tropft man dann 2.7 g (10 mmol) 37a, gelöst in 25 ml CH_2Cl_2 . Nach beendeter Zugabe wird die gelbe Lösung noch 30 min bei $-78^{\circ}C$ und 30 min bei RT gerührt. Nach Abziehen aller leichtflüchtigen Bestandteile im Hochvakuum kristallisiert man das Rohprodukt (hellgelbes Pulver) aus siedendem Chloroform um; bei Abkühlen auf RT bilden sich große, klare, gelbstichige Kristalle. Zur Ausbeutesteigerung kühlt man anschließend auf $+5^{\circ}C$, später auf $-20^{\circ}C$ ab. Das Produkt wird abgefrittet, mit 2x5 ml kaltem Chloroform gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Schmp. 139-142 (Zers., Sintern ab $110^{\circ}C$), Ausbeute 3.75 g (66% d.Th.).

^1H -NMR (60 MHz, CD_3CN , RT): 9.18 (s, 1H, H-C=N), 8.35-7.45 (m, 10H, Ph-H), 4.69 (q, 2H, OCH_2 , $J=7.0$ Hz), 1.62 (t, 3H, CH_3) ppm.

^{13}C -NMR (25.15 MHz, CD_3CN , RT): 172.27 (s, OC=N), 164.78 (d, HC=N), 138.87, 138.39 (d, C_p), 134.05, 131.59, 130.93,

130.77 (d, $C_{o/m}$), 130.53, 129.19 (s, C_i), 73.29 (t, OCH_2), 13.98 (q, CH_3) ppm.

Abkühlen einer Probe auf $-45^{\circ}C$ bringt keine signifikante Änderung gegenüber dem RT-Spektrum.

IR (Nujol): 1735 (s, vbr, strukturiert, $C=\overset{+}{N}=C$), 1595 (vs), 1585 (m), 1510 (w, Arom.), 1485, 1410, (w), 1335, 1325 (m), 1315 (m-s), 1275 (m), 1235 (w), 1220 (m), 1185 (w), 1175 (m), 1150, 1115, 1100 (w) cm^{-1} .

FD-MS (CH_3NO_2): 238 (M^+ , 100%).

$C_{16}H_{16}Cl_6NOSb$ (572.78) Ber. C: 33.55 H: 2.82 N: 2.45

Gef. C: 33.68 H: 2.86 N: 2.53

1,3-Diphenyl-1-iso-propoxy-2-azapropenylium-hexachloroantimonat 42m

Darstellung analog zu 42l, jedoch Verwendung von 1.4 g (10 mmol, 1.16 ml) Benzoylchlorid anstelle von Acetylchlorid; 1h Rühren bei $-78^{\circ}C$, dann 10 min bei RT. Nach Abziehen aller leichtflüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wird der pulverige, braune Rückstand mit 3x20 ml n-Hexan gewaschen, in 20 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 aufgenommen und filtriert. Zum Filtrat tropft man langsam 60 ml CCl_4 , wobei sich ein pulveriger, beiger Niederschlag abscheidet, der abgefrittet, mit 3x10 ml CCl_4 und 2x10 ml n-Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Zers. ab $90^{\circ}C$, Ausbeute 5.0 g (ca 85% d. Th.). In Lösung zersetzt sich die Substanz rasch. Die Mikrokristalle enthalten ca. 1/4 mol% CH_2Cl_2 .

^1H -NMR (CD_3NO_2): 9.27 (s, 1H, $H-C=N$), 8.5-7.5 (m, 10H, Ph-H), 5.40 (sept, 1H, i-Pr-CH, $J=6.0$ Hz), 1.68 (d, 6H, i-Pr-

CH₃) ppm.

¹³C-NMR (25.15 MHz, CH₂Cl₂, RT): 172.55 (s, OC=N), 164.95 (d, HC=N), 139.12, 138.69 (d, C_p), 133.72, 131.41, 130.74, 130.55, 130.50 (d, C_{o/m}), 129.47, 124.01 (s, C_i), 83.91 (d, CH), 21.84 (q, i-Pr-CH₃) ppm.

Abkühlen einer Probe (100.4 MHz, CD₂Cl₂) auf -90°C bringt keine signifikante Änderung gegenüber dem RT-Spektrum.

IR (Nujol): 1670 (s, vbr, strukturiert, C=N⁺=C), 1585 (s), 1570 (m-s), 1545 (w), 1520 (vw), 1505 (m, Arom.), 1315, 1310, 1275 (s), 1230 (w), 1210 (m-s), 1165 (m), 1135, 1105 (w), 1075 (s), 1015 (w) cm⁻¹.

FD-MS (CH₃NO₂): 284 (M⁺+Cl-2H, 35%), 251 (M⁺-1, 100%).

C₁₇H₁₈Cl₆NOSb (586.80) Ber. C: 34.80 H: 3.09 N: 2.39

Gef. C: 32.12 H: 2.83 N: 2.32

Darstellung von N-Triphenylphosphino-benzimidssäureethyl- ester-hexachloroantimonat 51

Zu 4.20 g (9.6 mmol) Triethyloxonium-hexachloroantimonat 41a in 30 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ gibt man bei RT unter Rühren 3.65 g (9.6 mmol) N-Benzoyl-triphenylphosphonimin 50 (Darstellung nach Lit. ⁶⁴) und läßt 14h bei RT Rühren. Nach Einengen im Vakuum auf ca. die Hälfte des Lösungsmittelvolumens im Vakuum tropft man wasserfreien Diethylether bis zur beständigen Trübung zu. Bei Erwärmen erhält man wieder eine klare Lösung. Stufenweises Abkühlen auf RT, +5°C und -20°C liefert große, klare, Luft-stabile Kristalle (Schmp. 184-186°C, Ausbeute 5.2 g), die abgefrittet und im Hochvakuum getrocknet werden.

Nach Zugabe von 70 ml Diethylether zur Mutterlauge scheiden sich weitere 1.5 g Produkt ab (Gesamtausbeute: 6.7 g, 89% d.Th.).

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , RT): 7.72, 7.60 (m, 15H, $\text{Ph}_3\text{P-H}$), 7.18 (m, 5H, N=C-Ph-H), 4.87 (q, 2H, OCH_2 , $J=7.0$ Hz), 1.57 (t, 3H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CD_3CN , $+75^\circ\text{C}$): 135.75 (dd, $^4J_{\text{CP}}=3.1$ Hz, $\text{C}_\text{P}-\text{Ph}_3\text{P}$), 134.20 (dd, $^3J_{\text{CP}}=10.7$ Hz, $\text{C}_\text{O}-\text{Ph}_3\text{P}$), 133.44 (d, C_P), 130.90 (dd, $^2J_{\text{CP}}=13.7$ Hz, $\text{C}_\text{m}-\text{Ph}_3\text{P}$), 129.44, 128.14 (d, $\text{C}_\text{O/m}$), 124.36 (s, C_i ?), 123.72 (d, $^1J_{\text{CP}}=104.5$ Hz, $\text{C}_\text{i}-\text{Ph}_3\text{P}$), 69.04 (t, OCH_2), 14.41 (q, CH_3) ppm.

Das C=N-Signal ist nicht bestimmbar. Die Zuordnung der Ph_3P -Signale erfolgte in Ahnlehnung an Lit. ¹⁷².

$^{31}\text{P-NMR}$ (40 MHz, CDCl_3 , RT): 25.52 ppm.

IR (Nujol): 1600, 1575 (s), 1565 (m-s, Arom, C=N), 1505(w), 1455 (m-s), 1435 (s), 1390 (m), 1365 (m-s), 1310, 1305 (s), 1285 (sh), 1275, 1260 (m-w), 1210 (s), 1200 (m-s), 1165 (w), 1125 (m-w), 1100 (m) cm^{-1} .

FD-MS (CH_3NO_2): 445 ($\text{M}^+ + \text{Cl}$, 7%), 410 (M^+ , 100%).

$\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{Cl}_6\text{NOPSb}$ (744.94) Ber. C: 43.53 H: 3.38 N: 1.88

Gef. C: 43.44 H: 3.37 N: 1.65

Protonierung der N-Acylbenzaldimine 35dd,df mit Trifluormethansulfonsäure

N-Pivaloyl-benzaldiminium-trifluormethylsulfonat 53a

0.414 g (2.19 mmol) 35dd werden in 0.5 ml CDCl_3 gelöst und mit 0.195 g (2.19 mmol) Trifluormethansulfonsäure versetzt. Die Lösung wird direkt vermessen.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , RT): 13.5 (breit, 1H, NH), 9.65 (d, verbreitert, 1H, CH, $^3J=14.4$ Hz), 8.85-8.60 (m, 5H, Ph-H), 1.48 (s, 9H, t-Bu-H) ppm.

IR (CDCl_3): 1780 (m, C=O), 1585 (s, C=N, Arom.) cm^{-1} .

N-Benzoyl-benzaldiminium-trifluormethylsulfonat 53b

0.77 ml (1.31 g, 8.70 mmol) Trifluormethansulfonsäure werden bei 0°C in 10 ml CCl_4 durch rasches Rühren emulgiert. Dazu tropft man 1.82 g (8.70 mmol) 35df, gelöst in 10 ml CCl_4 . Nach Aufwärmen auf RT früttet man das farblose, extrem feuchtigkeitsempfindliche Salz ab und trocknet kurz im Hochvakuum. Schmp. $108-113^\circ\text{C}$ (Zers.), Ausbeute 2.5 g (80% d.Th.).

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, SO_2 , -32°C): 13.6 (br, 1H, NH), 9.74 (d, 1H, CH, $^3J=15.6$ Hz), 9.0-7.4 (m, 10H, Ph-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, SO_2 , -31°C): 176.33 (d, HC=N), 164.20 (C=O), 144.70, 137.69 (d, C_p), 138.63, 131.66, 131.53, 130.32 (d, $\text{C}_{o/m}$), 128.14, 125.71 (s, C_i) ppm.

IR (CH_2Cl_2): 3070 (w, br, N-H), 1755 (m, C=O), 1590 (s, C=N, Arom.), 1460 (w), 1360 (m-w), 1300 (m), 1235 (m-s), 1220 (s), 1185 (m-w), 1170 (w), 1025 (m) cm^{-1} .

E.6. Synthese der N-Acylimidsäurealkylester 45 und deren
Vorstufen (39,40)

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Imidsäureester-
hydrochloride 40aa-gb und der Imidsäureester 39ab-fc:

Äquimolare Mengen an wasserfreiem Alkohol 55 und Nitril 54 werden bei 0°C unter Feuchtigkeitsausschluß mit trockenem HCl-Gas gesättigt (Ansatzgröße: 0.5 mol). Noch während des Einleitens beginnt das Produkt 40 auszufallen. Das Reaktionsgemisch wird 1-2d gut verschlossen bei $+5^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt. Die harte, farblose Kristallmasse wird mit dem Spatel aufgelockert, in wasserfreiem Diethylether suspendiert, abgesaugt, sorgfältig mit Diethylether gewaschen und anschließend im Hochvakuum über KOH getrocknet.

Die Produkte 40db,fc fallen zunächst als Öl an; die Reaktionsgemische werden 3d bei $+5^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt und dann im Wasserstrahlvakuum (Kühlfalle !) von allen leichtflüchtigen Bestandteilen befreit. Der zurückbleibende farblose Feststoff wird dann wie oben aufgearbeitet.

Freisetzung der Basen 39¹¹¹: In ein Gemisch aus 16.8 g (0.3 mol) KOH in 100 ml Wasser und 250 ml CH_2Cl_2 trägt man bei 0°C portionsweise 0.21 mol des entsprechenden Hydrochlorids 40 ein. Nach vollständiger Auflösung des Hydrochlorids läßt man noch 10 min Rühren, trennt die organische Phase ab, wäscht mit 2×150 ml H_2O und trocknet über MgSO_4 . Nach Abfiltrieren und Nachwaschen des Trockenmittels wird das Lösungsmittel abdestilliert oder abrotiert und der farblose, ölige Rückstand fraktioniert destilliert.

Alle NMR-Spektren (^1H -NMR: 60 MHz; ^{13}C -NMR: 25.15 MHz) sind in CDCl_3 bei RT aufgenommen.

Acetimidsäure-methylester-hydrochlorid 40aa

Schmp. $98-100^\circ\text{C}$ (Zers.), Ausbeute 91%.

^1H -NMR: 12.6, 11.7 (s, br, 2H, NH_2), 4.32 (s, 3H, OCH_3), 2.35 (s, 3H, CH_3) ppm.

IR (CH_2Cl_2): 2940 (s, br, N-H, C-H), 1660 (s, C=N), 1575 (m), 1470, 1400, 1365 (m-s), 1205 (m), 1110 (m-s) cm^{-1} .

Acetimidsäure-ethylester-hydrochlorid 40ab

Schmp. $108-110^\circ\text{C}$ (Zers.), Ausbeute 81%.

^1H -NMR: 13.0-11.5 (br, 2H, NH_2), 4.58 (q, 2H, OCH_2 , $J=7.0$ Hz), 2.48 (s, 3H, CH_3), 1.45 (t, 3H, CH_2CH_3) ppm.

IR (CH_2Cl_2): 2850 (s, vbr, N-H, C-H), 1665 (s, C=N), 1595 (sh), 1585 (m-w), 1450-1420 (m-s), 1395, 1365 (m-s), 1185 (w), 1145 (m), 1105 (m-s) cm^{-1} .

^{13}C -NMR: 176.79 (C=N), 70.56 (OCH_2), 19.72 (CH_3), 13.68 (CH_2CH_3) ppm.

Acetimidsäure-ethylester 39ab

Sdp. 90°C , Ausbeute 22%.

^1H -NMR: 6.9 (s, br, 1H, NH), 4.11 (q, 2H, CH_2 , $J=6.9$ Hz), 2.00 (s, 3H, CH_3), 1.28 (t, 3H, CH_2CH_3) ppm.

^{13}C -NMR: 169.60 (C=N), 61.19 (OCH_2), 22.60 (CH_3), 14.20 (CH_2CH_3) ppm.

IR (CCl_4): 3350 (w, N-H), 2990 (m), 2940, 2910 (w), 2870 (vw, C-H), 1660 (s, C=N), 1485, 1465 (w), 1445, 1425, 1405

(m-w), 1385 (m-s), 1330 (s), 1305, 1185 (w), 1135 (m-w), 1095 (s) cm^{-1} .

Isobutyrimidsäure-methylester-hydrochlorid 40ca

Schmp. 97-99°C (Zers.), Ausbeute 95%.

$^1\text{H-NMR}$: 12.6, 12.0 (s, br, 2H, NH_2), 4.32 (s, 3H, OCH_3), 3.27 (sept, 1H, CH, $J=6.9$ Hz), 1.31 (d, 6H, i-Pr- CH_3) ppm.

IR (CH_2Cl_2): 2850 (s, br, N-H, C-H), 1655 (s, C=N), 1580 (w), 1485 (m), 1460 (w), 1410 (m-w), 1380 (m), 1210 (m-w), 1110 (m-s) cm^{-1} .

2,2-Dimethylpropionimidsäure-ethylester-hydrochlorid 40db

Schmp. 118-120°C (Zers.), Ausbeute 47%.

$^1\text{H-NMR}$: 11.6 (s, br, 2H, NH_2), 4.73 (q, 2H, OCH_2 , $J=6.8$ Hz), 1.52 (t, 3H, CH_3), 1.43 (s, 9H, t-Bu-H) ppm.

IR (CH_2Cl_2): 2870 (s, br, N-H, C-H), 1635 (s, C=N), 1485 (m), 1460 (w), 1415 (vw), 1380 (m-w), 1355 (m), 1220, 1120 (m-w) cm^{-1} .

$^{13}\text{C-NMR}$: 184.44 (C=N), 71.05 (OCH_2), 38.65, 27.30 (t-Bu), 13.60 (CH_2CH_3) ppm.

2,2-Dimethylpropionimidsäure-ethylester 39db

Sdp. 120-121°C, Ausbeute 65%.

$^1\text{H-NMR}$: 7.0 (s, br, 1H, NH), 4.12 (q, 2H, CH_2 , $J=6.9$ Hz), 1.38 (t, CH_2CH_3), 1.18 (s, t-Bu-H, 12H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$: 178.52 (C=N), 61.03 (OCH_2), 37.62, 27.73 (t-Bu), 14.11 (CH_2CH_3) ppm.

IR (CCl_4): 3360 (w, N-H), 2990, 2970 (m-s), 2940, 2910 (m),

2880 (m-w, C-H), 1625 (C=N), 1480 (m-s), 1455 (m), 1435 (w), 1390 (m), 1380 (m-w), 1360, 1350 (m), 1310 (s), 1215 (m-s), 1165, 1105 (w) cm^{-1} .

Benzimidsäure-methylester-hydrochlorid 40fa

Schmp. 103-105 $^{\circ}\text{C}$ (Zers.), Ausbeute 90%.

$^1\text{H-NMR}$: 12.6, 12.0 (s, br, 2H, NH), 8.60-8.35 (m, 2H, Ph-H_o), 7.85-7.35 (m, 3H, $\text{Ph-H}_{m/p}$), 4.58 (s, 3H, OCH_3) ppm.

IR (CH_2Cl_2): 3020 (s, br, N-H, C-H), 1630 (s, C=N), 1595 (m), 1585 (m-w, Arom.), 1555, 1540, 1500 (vw), 1455 (m-s), 1435 (m-w), 1375 (vw), 1390 (m-s), 1300 (vw), 1260 (vw, br), 1200 (m-w), 1190, 1140 (vw), 1100 (m-w), 1075 (m) cm^{-1} .

Benzimidsäure-methylester 39fa

Rohprodukt ohne weitere Reinigung eingesetzt, Ausbeute 93%.

$^1\text{H-NMR}$: 8.15-7.05 (m, 6H, Ph-H, NH), 3.73 (s, 3H, OCH_3) ppm.

IR (CCl_4): 3330 (vw, N-H), 3050, 3010 (vw, C-H arom.), 2970 (vw), 2940 (w), 2890 (vw, C-H aliph.), 1625 (s, C=N), 1580 (m-w, Arom.), 1440 (m-w), 1430 (m), 1335 (s), 1305, 1285 (vw), 1185 (w), 1175 (vw), 1155 (m-w), 1065 (m-s), 1015 (vw) cm^{-1} .

Benzimidsäure-ethylester-hydrochlorid 40fb

Schmp. 111-112 $^{\circ}\text{C}$ (Zers.), Ausbeute 85%.

$^1\text{H-NMR}$: 12.85, 12.20 (s, br, 2H, NH_2), 8.70-8.35 (m, 2H, Ph-H_o), 8.00-7.40 (m, 3H, $\text{Ph-H}_{m/p}$), 5.01 (q, 2H, OCH_2 , $J=7.1$ Hz), 1.65 (t, 3H, CH_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$: 170.78 (C=N), 135.50 (C_p), 129.59, 129.14 ($\text{C}_{o/m}$),

125.25 (C_1), 71.26 (OCH_2), 13.83 (CH_3) ppm.

IR (CH_2Cl_2): 3050 (s, br, N-H, C-H), 1635 (s, C=N), 1600, 1585 (m-w), 1500 (w, Arom.), 1465 (m-w), 1385, 1360 (m), 1195, 1150, 1120 (w) cm^{-1} .

Benzimidsäure-ethylester 39fb

Sdp. 56-60°C/0.6 Torr, Ausbeute 89%.

^1H -NMR: 8.20-7.00 (m, 6H, Ph-H, NH), 4.30 (q, 2H, CH_2 , J=7.0 Hz), 1.35 (t, 3H, CH_3) ppm.

^{13}C -NMR: 167.51 (C=N), 132.96 (C_1), 130.60, 128.29, 126.71 ($C_{o/m/p}$), 61.67 (OCH_2), 14.23 (CH_3) ppm.

IR (CCl_4): 3350 (vw, N-H), 3090, 3060, 3030 (w, C-H arom.), 2980, 2950, 2930 (m), 2900, 2870 (m-w), 2850 (w, C-H aliph.), 1635 (s, C=N), 1575 (m, Arom.), 1475 (m-w), 1460 (w), 1445, 1395 (m), 1370 (m-s), 1325 (s), 1310, 1295, 1165 (m), 1110 (w) cm^{-1} .

Benzimidsäure-iso-propylester-hydrochlorid 40fc

Schmp. 118-120°C (Zers.), Ausbeute 49%.

^1H -NMR: 12.7, 12.0 (s, br, 2H, NH_2), 9.10-8.35 (m, 2H, Ph- H_o), 7.85-7.40 (m, 3H, Ph- $H_{m/p}$), 6.00 (sept, 1H, CH, J=6.0 Hz), 1.63 (d, 6H, i-Pr- CH_3) ppm.

IR ($CHCl_3$): 3050 (s, br, N-H, C-H arom.), 2970 (s, C-H aliph.), 1635 (s, C=N), 1500 (w, Arom.), 1455 (m), 1425 (m-s), 1395 (m), 1380 (m-w), 1365, 1325 (w), 1310 (vw), 1200 (w, br), 1150 (m-w) cm^{-1} .

Benzimidsäure-iso-propylester 39fc

Sdp. 43-44°C/0.02 Torr, Ausbeute 84%.

¹H-NMR: 8.00-7.30 (m, 6H, Ph-H, NH), 5.28 (sept, 1H, CH, J=6.2 Hz), 1.38 (d, 6H, i-Pr-CH₃) ppm.

IR (CCl₄): 3350 (w, N-H), 3090 (vw), 3070 (w), 3040 (vw, C-H arom.), 2990 (m-w), 2945, 2880 (vw, C-H aliph.), 1630 (s, C=N), 1580 (m-w, Arom.), 1495 (w), 1470, 1450 (m-w), 1390 (m), 1375 (vs), 1340 (m-w), 1320 (m-s), 1310 (m), 1300 (m-w), 1180 (w), 1165 (m), 1145 (w), 1115 (m) cm⁻¹.

4-Methylbenzimidsäure-ethylester-hydrochlorid 40gb

Schmp. 113-114°C (Zers.), Ausbeute 65%.

¹H-NMR: 12.7, 12.0 (s, br, 2H, NH₂), 8.38, 7.35 (d, 4H, Arom.-H, J=8.0 Hz), 4.95 (q, 2H, OCH₂, J=6.9 Hz), 2.45 (s, 3H, p-Tol-CH₃), 1.58 (t, 3H, CH₂CH₃) ppm.

IR (CH₂Cl₂): 2850 (s, br, N-H, C-H), 1635 (s, C=N), 1605 (m-s), 1580 (m-w), 1520 (m, Arom.), 1475 (m), 1440 (m-s), 1420 (sh), 1385 (m-s), 1360 (m), 1270 (w, br), 1195 (m-w), 1180 (w), 1150, 1135, 1120 (m-w), 1075 (m-s), 1005 (m-w) cm⁻¹.

Literaturdaten zu den Verbindungen 39,40 befinden sich in Tab.12,13, Kap. C.3.1.1..

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen 45:

Zu einer Lösung von 50 mmol Imidsäureester-hydrochlorid 40 in 100 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ tropft man unter kräftigem Rühren bei RT 11.1 g (110 mmol, 15.3 ml) Triethylamin. Die entstandene Suspension läßt man 1h bei RT rühren, kühlt dann

auf -15°C (Eis/Kochsalz) ab und tropft 50 mmol des entsprechenden Carbonsäurechlorids 34, gelöst in 20 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 , zu. Dann läßt man auf RT aufwärmen und rührt noch 20h. Das Lösungsmittel wird danach abdestilliert oder abrotiert und der Rückstand mit warmen n-Hexan extrahiert. Nach Abdampfen des n-Hexans verbleiben gelbe Öle, die durch Destillation bzw. Umkristallisieren gereinigt werden. Um reine Acetimidssäurederivate 45m,n zu erhalten ist langsame Destillation über eine 10 cm-Vigreux-Kolonnen notwendig. Die Feststoffe kristallisieren oft nur schlecht; sehr langsames Abkühlen und Animpfen der übersättigten Kristallisationslösungen sind unerlässlich.

Alle NMR-Spektren (^1H -NMR: 60 MHz, ^{13}C -NMR: 25.15 MHz) sind in CDCl_3 bei RT aufgenommen.

4-Methyl-N-(4-methylbenzoyl)benzimidssäure-ethylester 45a

Aus 40gb und 34g, Schmp. $50-51^{\circ}\text{C}$ (n-Pentan), Ausbeute 10.3 g (73% d.Th.).

^1H -NMR: 7.93, 7.55, 7.18, 7.05 (4d, $J=8.2$ Hz, 8H, Arom.-H), 4.42 (q, 2H, OCH_2 , $J=7.2$ Hz), 2.33, 2.23 (s, je 3H, p-Tol- CH_3), 1.42 (t, 3H, CH_2CH_3) ppm.

^{13}C -NMR: 176.00 (s, $\text{C}=\text{O}$), 158.20 (s, $\text{C}=\text{N}$), 143.21, 141.91, 131.66 (s, C_i), 129.41, 129.07, 128.44 (d, $\text{C}_{o/m}$), 127.74 (s, C_i), 63.61 (t, OCH_2), 21.54, 21.33 (q, p-Tol- CH_3), 14.17 (q, CH_2CH_3) ppm.

IR (CH_2Cl_2): 1675 (sh), 1665 (sh), 1655, 1635 (s, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$), 1605 (m), 1570, 1510 (w, Arom.), 1475 (w), 1320 (m-w), 1270

(m-w, br), 1190, 1170 (w), 1155 (m-w), 1115 (w), 1070 (m-s), 1025 (w) cm^{-1} .

MS (70 eV/45 $^{\circ}\text{C}$): 281 (M^+ , 100%), 237 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, 100%), 162 (20%), 146 (26%), 131 (70%), 120 (p-TolHC=NH $_2^+$, 98%), 91 (p-Tol $^+$, 79%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ (281.36) Ber. C: 76.84 H: 6.81 N: 4.98

Gef. C: 76.39 H: 6.89 N: 5.10

N-Benzoylbenzimidssäure-iso-propylester 45b

Aus 40fc und 34f, Schmp. 68 $^{\circ}\text{C}$ (n-Hexan), Ausbeute 11.1 g (83% d.Th.).

$^1\text{H-NMR}$: 8.20-7.10 (m, 10H, Ph-H), 5.33 (sept, 1H, CH, J=6.0 Hz), 1.45 (d, 6H, i-Pr-CH $_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$: 175.76 (s, C=O), 158.32 (s, C=N), 134.41 (s, C $_i$), 132.59, 131.41 (d, C $_p$), 130.89 (s, C $_i$), 129.29, 128.41 (d, C $_{o/m}$), 70.92 (d, OCH), 21.72 (q, i-Pr-CH $_3$) ppm.

IR (CCl $_4$): 3050 (vw, C-H arom.), 2980 (w), 2930 (vw, C-H aliph.), 1670 (m-s, C=O), 1650 (s, C=N), 1600, 1580 (w, Arom.), 1495, 1465 (w), 1450 (m-w), 1375, 1365, 1315, 1305 (w), 1270 (s), 1185, 1175, 1155 (w) cm^{-1} .

MS (70 eV/40 $^{\circ}\text{C}$): 267 (M^+ , 63%), 225 ($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6$, 17%), 209 ($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, 100%), 162 (38%), 148 (31%), 105 (Ph-C=O, PhHC=NH $^+$, 93%), 77 (68%).

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ (267.33) Ber. C: 76.38 H: 6.41 N: 5.24

Gef. C: 76.10 H: 6.32 N: 5.10

N-Pivaloylbenzimidssäure-iso-propylester 45c

Aus 40fc und 34d, Sdp. 80-82/0.01 Torr, Ausbeute 9.15 g (74% d.Th.).

$^1\text{H-NMR}$: 7.75-7.30 (m, 5H, Ph-H), 5.14 (sept, 1H, CH, $J=6.4$ Hz), 1.38 (d, 6H, i-Pr-CH₃), 1.14 (s, 9H, t-Bu-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$: 188.98 (s, C=O), 154.53 (s, C=N), 132.32 (s, C_i), 131.20 (d, C_p), 128.26 (d, C_{o/m}), 69.98 (d, CH), 41.71 (s), 27.54 (q, t-Bu), 21.66 (q, i-Pr-CH₃) ppm.

$\text{IR (CCl}_4\text{)}$: 3060 (vw, C-H arom.), 2980 (m), 2930 (m-w), 2900, 2870 (w, C-H aliph.), 1685 (m-s, C=O), 1655 (s, C=N), 1600, 1575 (w, Arom.), 1490 (w), 1475, 1465, 1455, 1445 (m-w), 1390 (w), 1370 (m-w), 1360, 1350, 1330, 1320 (w), 1300 (m-w), 1280 (s), 1175, 1140 (w), 1100 (m) cm⁻¹.

$\text{MS (70 eV/120}^\circ\text{C)}$: 247 (M⁺, <1%), 190 (M⁺-t-Bu, 72%), 148 (100%), 105 (Ph-C⁺=O, PhHC=NH⁺, 48%), 77 (35%), 70 (i-PrOH⁺, 37%), 43 (i-Pr⁺, 28%).

C₁₅H₂₁NO₂ (247.34) Ber. C: 72.84 H: 8.56 N: 5.66

Gef. C: 72.68 H: 8.58 N: 5.99

N-Benzoylbenzimidssäure-ethylester 45d

Aus 40fb und 34f, 64^oC (n-Hexan), Ausbeute 12.0 g (95% d.Th.).

$^1\text{H-NMR}$: 8.15-7.15 (m, 10H, Ph-H), 4.39 (q, 2H, OCH₂, $J=7.1$ Hz), 1.41 (t, 3H, CH₃) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$: 175.28 (s, C=O), 158.50 (s, C=N), 134.26 (s, C_i), 132.66, 131.50 (d, C_p), 130.56 (s, C_i), 129.32, 128.41 (d, C_{o/m}), 63.85 (t, OCH₂), 14.14 (q, CH₃) ppm.

Bei Abkühlen einer Probe auf -60^oC ergeben sich keine signi-

fikanten Änderungen gegenüber dem RT-Spektrum.

IR (KBr): 3050 (w, C-H arom.), 2980 (w), 2920, 2890 (vw, C-H aliph.), 1665 (vs, C=O), 1635 (vs, C=N), 1590, 1570 (m, Arom.), 1480, 1460 (w), 1440 (m), 1380 (w), 1340, 1330 (m), 1305 (m-s), 1240 (vs), 1180 (w), 1155 (m-s), 1140, 1100 (m) cm^{-1} .

MS (70 eV/35⁰C): 253 (M^+ , 42%), 209 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, 100%), 225 (17%), 175 (14%), 148 (35%), 132 (30%), 121 (26%), 105 ($\text{Ph}-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$, $\text{PhHC}=\text{NH}^+$, 72%), 77 (47%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (253.30) Ber. C: 75.87 H: 5.97 N: 5.53

Gef. C: 75.74 H: 6.21 N: 5.57

N-Pivaloylbenzimidssäure-ethylester 45e

Aus 40fb und 37d, Sdp. 82-84⁰C/0.01 Torr, Ausbeute 9.85 g (85% d.Th.).

¹H-NMR: 7.85-7.25 (m, 5H, Ph-H), 4.28 (q, 2H, OCH_2 , J=7.2 Hz), 1.40 (t, 3H, CH_3), 1.14 (s, 9H, t-Bu-H) ppm.

¹³C-NMR: 189.08 (s, C=O), 154.74 (s, C=N), 131.96 (s, C_i), 131.32 (d, C_p), 128.32 (d, $\text{C}_{o/m}$), 63.13 (t, OCH_2), 41.68 (s), 27.51 (q, t-Bu), 14.08 (q, CH_2CH_3) ppm.

IR (CCl_4): 3070 (vw, C-H arom.), 2990 (m), 2940, 2905 (m-w), 2890 (w, C-H aliph.), 1695 (s, C=O), 1670 (vs, C=N), 1605, 1580 (w, Arom.), 1495 (w), 1480 (m), 1465, 1455 (m-w), 1400 (w), 1375 (m), 1330 (w), 1310 (m), 1280 (s), 1200 (w, br), 1160 (w), 1100 (m-w), 1090 (s) cm^{-1} .

MS (70 eV/150⁰C): 233 (M^+ , <1%), 176 ($\text{M}^+ - \text{t-Bu}$, 99%), 148 ($\text{M}^+ - \text{t-Bu} - \text{C}=\text{O}$, 100%), 121 (45%), 106 ($\text{PhHC}=\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2$, 66%), 77 (38%), 70 (35%).

$C_{14}H_{19}NO_2$ (233.31) Ber. C: 72.07 H: 8.21 N: 6.00

Gef. C: 72.24 H: 7.92 N: 5.82

Iso-butyrylbenzimidssäure-ethylester 45f

Aus 40fb und 34c, Sdp. $76-78^{\circ}C/0.03$ Torr, Ausbeute 7.9 g (72% d.Th.).

^1H -NMR: 8.0-7.10 (m, 5H, Ph-H), 4.30 (q, 2H, OCH_2 , $J=7.0$ Hz), 2.44 (sept, 1H, CH, $J=7.0$ Hz), 1.37 (t, CH_2CH_3), 1.10 (d, i-Pr- CH_3 , Σ 9H) ppm.

^{13}C -NMR: 187.90 (s, C=O), 155.35 (s, C=N), 131.69 (s, C_i), 131.47 (d, C_p), 128.44, 128.32 (d, $C_{o/m}$), 63.25 (t, OCH_2), 38.50 (d, CH), 19.38 (q, i-Pr- CH_3), 14.05 (q, CH_2CH_3) ppm.

IR (CCl_4): 3070 (vw, C-H arom.), 2990 (m), 2945 (m-w), 2910, 2885 (w, C-H aliph.), 1690 (m-s, C=O), 1665 (s, C=N), 1605 (w), 1580 (vw, Arom.), 1495, 1475 (w), 1470 (m-w), 1460 (w), 1450 (m-w), 1385 (w), 1370 (m-w), 1325 (w), 1305 (m), 1275 (s), 1175 (m-w), 1115 (m) cm^{-1} .

MS (70 eV/ $150^{\circ}C$): 220 ($M^{+}+1$, 10%), 219 (M^{+} , 8%), 176 (M^{+} -i-Pr, 100%), 148 (M^{+} -i-Pr-C=O, 86%), 105 (PhHC=NH $^{1+}$, 35%), 77 (27%), 70 (42%).

$C_{13}H_{17}NO_2$ (219.28) Ber. C: 71.21 H: 7.81 N: 6.39

Gef. C: 71.16 H: 7.28 N: 6.25

N-Acetylbenzimidssäure-ethylester 45g

Aus 40fb und 34a, Sdp. $78-80^{\circ}C/0.15$ Torr, Ausbeute 6.0 g (63% d.Th.).

^1H -NMR: 8.00-7.30 (m, 5H, Ph-H), 4.28 (q, 2H, OCH_2 , $J=7.0$ Hz), 2.10 (s, 3H, CH_3), 1.37 (t, 3H, CH_2CH_3) ppm.

^{13}C -NMR: 181.77 (s, C=O), 156.01 (s, C=N), 131.62 (d, C_p), 131.14 (s, C_i), 128.62, 128.22 (d, $\text{C}_{\text{o/m}}$), 63.40 (t, OCH_2), 26.42 (q, CH_3), 14.01 (q, CH_2CH_3) ppm.

IR (CCl_4): 3070 (w, C-H arom.), 2990 (m-w), 2940, 2905 (w, C-H aliph.), 1700 (m-s, C=O), 1665 (s, C=N), 1600, 1580 (w, Arom.), 1490, 1475, 1460 (w), 1450 (m-w), 1420, 1390 (w), 1365, 1355 (m-w), 1300 (m), 1275 (s, br), 1180 (m-w), 1120 (m-s) cm^{-1} .

MS (70 eV/150°C): 191 (M^+ , 100%), 148 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{C=O}$, 73%), 105 (PhHC=N-H^+ , 87%), 104 (87%), 77 (60%), 70 (50%).

N-Benzoyl-2,2-dimethylpropionimidsäure-ethylester 45h

Aus 40db und 34f, Sdp. 97-98°C/0.05 Torr, Ausbeute 7.8 g (67% d.Th.).

^1H -NMR: 8.30-7.30 (m, 5H, Ph-H), 4.18 (q, 2H, OCH_2 , $J=7.0$ Hz), 1.35 (t, CH_3), 1.20 (s, t-Bu-H, $\Sigma 12\text{H}$) ppm.

^{13}C -NMR: 173.60 (s, C=O), 164.71 (s, C=N), 134.96 (s, C_i), 132.23 (d, C_p), 128.95, 128.29 (d, $\text{C}_{\text{o/m}}$), 63.22 (t, OCH_2), 40.47 (s), 28.06 (q, t-Bu), 14.01 (q, CH_2CH_3) ppm.

IR (CCl_4): 2970, 2945 (m-s), 2890, 2870 (m, C-H aliph.), 1690, 1675, 1665 (s), 1655 (vs, C=O, C=N), 1605, 1590 (w, Arom.), 1485, 1470, 1460, 1455 (m), 1405, 1395 (w), 1365 (m-w), 1320 (m), 1280, 1190, 1170 (s), 1130 (m-w) cm^{-1} .

MS (70eV/20°C): 233 (M^+ , 100%), 204 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$, 87%), 189 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, 77%), 176 (32%), 148 (100%), 133 (31%), 128 (21%), 122 (64%), 105 ($\text{PhHC}^+=\text{O}$, 99%), 85 (t-BuHC=N H^+ , 81%), 71 (34%), 57 (t-Bu $^+$, 81%).

$C_{14}H_{19}NO_2$ (233.31) Ber. C: 72.07 H: 8.21 N: 6.00

Gef. C: 72.48 H: 8.11 N: 5.97

N-Pivaloyl-2,2-dimethylpropionimidsäure-ethylester 45i

Aus 40db und 34d, Sdp. 48-50°C/0.05 Torr, Ausbeute 8.2 g (77% d.Th.).

^1H -NMR: 4.03 (q, 2H, OCH_2 , $J=7.0$ Hz), 1.27 (t, CH_3), 1.22 (s, t-Bu-H, $\Sigma 21H$) ppm.

^{13}C -NMR: 187.14 (s, $C=O$), 163.17 (s, $C=N$), 62.76 (t, OCH_2), 40.95, 39.44 (s), 28.00 (q, t-Bu), 13.98 (q, CH_2CH_3) ppm.

IR (CCl_4): 2970 (s), 2930, 2900, 2870 (m, C-H aliph.), 1695, 1680 (s, $C=O$), 1650 (vs, $C=N$), 1480 (m-s), 1455 (m), 1445, 1395 (w), 1390 (m-w), 1360 (m), 1280 (s), 1225 (w), 1205 (m), 1160 (m-w), 1140 (vs), 1100 (m) cm^{-1} .

MS (70 eV/150°C): 213 (M^+ , <1%), 156 (M^+ -t-Bu, 100%), 128 (M^+ -t-Bu-C=O, 58%), 85 (57%), 84 (t-Bu- CN^+ -H, 59%), 57 (t-Bu $^+$, 70%).

$C_{20}H_{23}NO_2$ (213.32) Ber. C: 67.57 H: 10.87 N: 6.57

Gef. C: 67.17 H: 10.79 N: 6.55

N-Benzoyl-iso-butyrimidsäure-methylester 45j

Aus 40ca und 34f, Sdp. 76-80°C/0.1 Torr, Ausbeute 7.1 g (69% d.Th.)

^1H -NMR: 8.25-7.30 (m, 5H, Ph-H), 3.82 (s, 3H, OCH_3), 2.76 (sept, 1H, CH, $J=6.4$ Hz), 1.12 (d, 6H, i-Pr- CH_3) ppm.

^{13}C -NMR: 177.12 ($C=O$), 168.87 ($C=N$), 134.48 (C_i), 137.28 (C_p), 129.44, 128.35 ($C_{o/m}$), 54.27 (OCH_3), 32.82, 19.69 (i-Pr) ppm.

IR (CCl₄): 3060, 3030 (w, C-H arom.), 2980, 2940 (m), 2880, 2850 (w, C-H aliph.), 1670 (s, C=O), 1650 (s, C=N), 1600, 1585 (w, Arom.), 1470, 1460, 1450, 1440 (m), 1385, 1360, 1345 (w), 1300 (m-s), 1245 (s), 1210, 1190 (m), 1170 (m-s), 1165 (w), 1100 (s) cm⁻¹.

MS (70 eV/150⁰C): 205 (M⁺, 72%), 128 (15%), 105 (Ph-C⁺=O, 100%), 77 (62%).

C₁₂H₁₅N₂O₂ (205.26) Ber. C: 70.22 H: 7.37 N: 6.82

Gef. C: 69.84 N: 7.18 H: 6.74

Iso-butyryl-isobutyrimidsäure-methylester 45k

Aus 40ca und 37c, Sdp. 73-75⁰C/18 Torr, Ausbeute 7.3 g (85% d.Th.). Substanz schäumt beim Destillieren extrem stark (auch bei Zugabe von Silikonöl); enthält nach GC geringe Mengen an Verunreinigung.

¹H-NMR: 3.68 (s, 3H, OCH₃), 2.67, 2.65, 2.60, 2.58 (sept, CH, Σ 2H, J=6.8 Hz, eingeschränkte Rotation?), 1.16 (d, 6H, i-Pr-CH₃) ppm.

¹³C-NMR: 189.35 (s, C=O), 166.93 (s, C=N), 53.84 (s, OCH₃), 38.10, 32.94 (d), 19.87, 19.02 (q, i-Pr) ppm.

IR (CCl₄): 2975 (m-s), 2940 (m), 2875 (m-w, C-H aliph.), 1690 (s, C=O), 1660 (s, C=N), 1470 (m-s), 1460 (m), 1455 (w), 1445 (m-w), 1385, 1365, 1345 (w), 1295 (m-s), 1255, 1215 (m-w), 1185 (m-w), 1145 (m), 1100 (s) cm⁻¹.

MS (70 eV/150⁰C): 171 (M⁺, 10%), 128 (M⁺-i-Pr, 100%), 94 (49%), 85 (M⁺-2xi-Pr, 62%), 71 (i-Pr-C⁺=O, 47%), 53 (55%), 43 (i-Pr⁺, 74%).

$C_9H_{17}NO_2$ (171.24) Ber. C: 63.13 H: 10.00 N: 8.18

Gef. C: 62.65 H: 9.82 N: 8.28

N-Benzoylacetimidsäure-ethylester 451

Aus 40ab und 34f, Sdp. $68-70^{\circ}C/0.1$ Torr, Ausbeute 7.95 g (83% d.Th.).

^1H -NMR: 8.30-7.20 (m, 5H, Ph-H), 4.29 (q, 2H, OCH_2 , $J=7.0$ Hz), 2.04 (s, 3H, CH_3), 1.34 (t, 3H, CH_2CH_3) ppm.

^{13}C -NMR: 177.76 (s, C=O), 163.87 (s, C=N), 134.35 (s, C_i), 132.84 (d, C_p), 129.59, 128.32 (d, $C_{o/m}$), 63.04 (t, OCH_2), 18.23 (q, CH_3), 14.08 (q, CH_2CH_3) ppm.

IR (CCl_4): 2990 (vw), 2965, 2935 (w), 2910 (vw), 2870 (w, C-H aliph.), 1675 (s), 1655 (m-s), 1635 (m, C=O, C=N), 1600, 1580 (w, Arom.), 1475, 1465 (w), 1450 (m-w), 1440, 1395 (w), 1380 (m), 1365 (w), 1320, 1305 (m-w), 1250 (s), 1175 (m-w), 1100 (w) cm^{-1} .

MS (70 eV/ $150^{\circ}C$): 191 (M^+ , 82%), 176 (M^+-CH_3 , 23%), 163 ($M^+-C_2H_4$, 62%), 147 ($M^+-C_2H_4O$, 73%), 132 (84%), 121 (40%), 114 (17%), 105 (Ph- $\dot{C}=O$, 100%), 77 (25%).

N-Acetylacetimidsäure-ethylester 45m

Aus 40ab und 34a, Sdp. $60-62^{\circ}C/18$ Torr, Ausbeute 5.10 g (79% d.Th.).

^1H -NMR: 4.11 (q, 2H, OCH_2 , $J=7.0$ Hz), 2.17 (s, 3H, $CH_3-C=N$), 2.03 (s, 3H, $CH_3-C=O$), 1.62 (t, 3H, CH_2CH_3) ppm.

^{13}C -NMR: 183.74 (C=O), 160.74 (C=N), 62.58 (OCH_2), 26.33 ($CH_3-C=N$), 17.78 ($CH_3-C=O$), 13.92 (CH_2CH_3) ppm.

IR (CCl_4): 2980 (m-w), 2930, 2900 (w, C-H aliph.), 1700 (s,

C=O), 1665, 1655 (s, C=N), 1480, 1470, 1460, 1445, 1430, 1400 (w), 1380 (m-s), 1365 (m-w), 1305 (m), 1280 (w), 1235 (vs), 1170, 1120, 1100 (w) cm^{-1} .

MS (70 eV/150°C): 129 (M^+ , 5%), 114 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 52%), 101 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$, 38%), 86 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{C}=\text{O}$, 92%), 73 (12%), 60 (31%), 59 (33%), 43 ($\text{CH}_3\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$, 100%).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (129.16) Ber. C: 55.80 H: 8.59 N: 10.84

Gef. C: 55.67 H: 8.36 N: 10.69

N-Acetylacetimidsäure-methylester 45n

Aus 40aa und 34a, Sdp. 65-66°C/38 Torr, Ausbeute 3.3 g (57% d.Th.).

^1H -NMR: 3.68 (s, 3H, OCH_3), 2.17 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$), 2.03 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{O}$) ppm.

^{13}C -NMR: 184.93 (C=O), 161.20 (C=N), 54.45 (OCH_3), 26.82 ($\text{CH}_3\text{-C}=\text{O}$), 17.90 ($\text{CH}_3\text{-C}=\text{N}$) ppm.

Bei Abkühlen auf -90°C (CD_2Cl_2) ergibt sich gegenüber dem RT-Spektrum keine signifikante Veränderung.

IR (CCl_4): 3030, 3000 (w), 2975 (m-w, C-H aliph.), 1700 (s, C=O), 1660 (s, C=N), 1460 (w), 1445 (m), 1435 (m-w), 1380 (m-s), 1365 (m), 1300 (m-s), 1245 (s), 1185 (m-s) cm^{-1} .

MS (70 eV/150°C): 115 (M^+ , 19%), 100 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 100%), 73 (20%), 58 (13%), 43 ($\text{CH}_3\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$, 84%).

$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2$ (115.13) Ber. C: 52.16 H: 7.88 N: 12.17

Gef. C: 52.27 H: 7.82 N: 12.44

Literaturdaten zu den Verbindungen 45 befinden sich in Tab.14, Kap.C.3.1.1..

E.7. Darstellung der 1,3-Dialkoxy-2-azapropenyliumsalze 47

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Hexachloroantimonate 47aa-fa,ia,la,ma:

Zu 4.38 g (10 mmol) Triethyloxonium-hexachloroantimonat 41a in 40 ml wasserfreiem 1,2-Dichlorethan gibt man bei RT unter Rühren 10 mmol des entsprechenden N-Acyylimidats 45 in reiner Form bzw. in 1,2-Dichlorethan gelöst (s. unten) und läßt bei RT 17h Rühren. Nach Kristallisieren und Reinigen wie unten angegeben werden die Produkte abgefrittet, mit CCl_4 oder Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Originalansätze wurden im Bereich von 7.3-10.2 mmol durchgeführt.

1,3-Diethoxy-1,3-di-p-tolyl-2-azapropenylium-hexachloroantimonat 47aa

Aus 45a (ungelöst) und 41a.

Nach Einengen auf die Hälfte des Lösungsmittelvolumens im Vakuum tropft man bei RT unter Rühren CCl_4 bis zur beginnenden Trübung zu. Nach schwachem Erwärmen klärt sich die Lösung wieder. Bei Abkühlen auf RT bilden sich Kristalle. Nach beendeter Kristallisation kühlt man zur Steigerung der Ausbeute stufenweise zuerst auf $+5^{\circ}\text{C}$, dann auf -20°C ab. Farblose Kristalle, Schmp. $145-148^{\circ}\text{C}$, (Zers., Sintern ab 135°C), Ausbeute 92%.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , RT): 7.70, 7.37 (d, 8H, Arom.-H, $J=9.0$ Hz), 4.88 (m, 4H, OCH_2 diaster.), 2.42 (s, 6H, p-Tol- CH_3), 1.73 (t, 6H, CH_2CH_3 , $J=7.0$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CD_3CN , RT): 170.30 ($\text{C}=\text{N}^+=\text{C}$) 131.55, 131.44 ($\text{C}_{\text{o/m}}$), 149.67, 123.22 (C_{i}), 71.86 (OCH_2), 21.96 (p-Tol-CH_3), 14.20 (CH_2CH_3) ppm.

IR (Nujol): 1640 (s, br, strukturiert, $\text{C}=\text{N}^+=\text{C}$), 1600 (s, Arom.), 1405 (s), 1315, 1290 (s, br), 1265 (m-s), 1245 (m), 1185, 1165 (m-s), 1145, 1125, 1105, 1090 (m), 1030 (w), 1005 (m) cm^{-1} .

FD-MS (CH_3NO_2): 310 (M^+ , 100%).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Cl}_6\text{NO}_2\text{Sb}$ (644.88) Ber. C: 37.25 H: 3.75 N: 2.17

Gef. C: 37.10 H: 3.73 N: 2.38

1-Ethoxy-3-iso-propoxy-1,3-diphenyl-2-azapropenylium-hexa-chloroantimonat 47ba

Aus 45b (ungelöst) und 41a.

Nach Entfernen aller leichtflüchtigen Bestandteile im Hochvakuum nimmt man den Rückstand in wasserfreiem Acetonitril auf und tropft in der Siedehitze Diethylether bis zur beständigen Trübung zu. Abkühlen wie bei 47aa; Wiederholung obiger Prozedur mit der Mutterlauge liefert weiteres Produkt.

Farblose Kristalle, Schmp. 135-136 $^{\circ}\text{C}$ (Zers.), Gesamtausbeute 84%.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN , RT): 7.81-7.72 (m, 3H, $\text{Ph-H}_{\text{m/p}}$), 7.56-7.50 (m, 2H, Ph-H_{o}), 5.49 (sept, 1H, OCH , $^3\text{J}=6.0$ Hz), 4.77 (breit, 2H, OCH_2 diaster.), 1.62 (t, 3H, CH_2CH_3 , $^3\text{J}=7.0$ Hz), 1.61 (d, 6H, $i\text{-Pr-CH}_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CD_3CN , RT): 170.20, 169.81 (s, $\text{C}=\text{N}^+=\text{C}$), 137.36 (d, C_{p}), 131.35, 130.65, 130.60 (d, $\text{C}_{\text{o/m}}$), 126.28,

125.86 (s, C₁), 82.11 (d, OCH), 72.20 (t, OCH₂), 21.78 (q, i-Pr-CH₃), 14.08 (q, CH₂CH₃) ppm.

Bei -40°C spaltet das Signal bei 21.78 ppm in 2 Signale auf (21.60, 21.20 ppm).

IR (Nujol): 1710 (s, br, strukturiert, C=Ñ=C), 1590 (m), 1500 (m-w, Arom.), 1485, 1400 (m), 1320, 1295 (s, br), 1125 (w), 1190, 1180, 1165 (m-s), 1155, 1140 (m) cm⁻¹.

FD-MS (CH₃NO₂): 296 (M⁺, 100%).

C₁₉H₂₂Cl₆NO₂Sb (630.86) Ber. C: 36.17 N: 3.51 N: 2.22

Gef. C: 36.16 H: 3.21 N: 2.05

1-Ethoxy-3-iso-propoxy-1-tert.-butyl-3-phenyl-2-azapropenylium-hexachloroantimonat 47ca

Aus 45c (gelöst in 10 ml 1,2-Dichlorethan) und 41a.

Aufarbeitung wie bei 47ba. Farblose Kristalle, Schmp. 131-132°C (Zers.), Ausbeute 92%.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, RT): 7.88-7.68 (m, 5H, Ph-H), 5.34 (sept, 1H, OCH, ³J=6.1 Hz), 4.68, 4.53 (dq, 2H, OCH₂ diaster., ²J=10.4 Hz, ³J=7.0 Hz), 1.67 (d, 6H, i-Pr-CH₃), 1.64 (t, 3H, CH₂CH₃), 1.32 (s, 9H, t-Bu-H) ppm.

¹³C-NMR (25.15 MHz, CD₃CN, RT): 177.76, 164.57 (s, C=Ñ=C), 137.54 (d, C_p), 130.81, 130.53 (d, C_{o/m}), 127.68 (s, C_i), 81.42 (d, OCH), 71.71 (t, OCH₂), 42.71 (s), 21.70 (q, t-Bu), 21.69, 21.54 (q, i-Pr-CH₃ diaster.), 13.80 (q, CH₂CH₃) ppm.

IR (Nujol): 1690 (s, br, strukturiert, C=Ñ=C), 1590 (m), 1500 (m-w, Arom.), 1315, 1290 (vs, br), 1220 (m-s), 1175, 1160 (m), 1130 (m-s, br), 1100 (w) cm⁻¹.

FD-MS (CH₃NO₂): 277 (M⁺+1, 100%).

$C_{17}H_{26}Cl_6NO_2Sb$ (610.87) Ber. C: 33.43 H: 4.29 N: 2.29

Gef. C: 33.67 H: 4.35 N: 2.24

1,3-Diethoxy-1,3-diphenyl-2-azapropenylium-hexachloroantimonat 47da

Aus 45d (ungelöst) und 41a.

Aufarbeitung wie bei 47aa. Farblose Kristalle, Schmp. $166^{\circ}C$ (Zers.), Ausbeute 89%.

^1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$, RT): 7.95-7.30 (m, 10H, Ph-H), 4.87 (verbreitertes q, 4H, OCH_2 diaster.), 1.71 (t, 6H, CH_2CH_3 , $J=6.9$ Hz) ppm.

^{13}C -NMR (25.15 MHz, $CDCl_3$, RT): 169.51 (s, $C=\overset{+}{N}=C$), 137.12 (d, C_p), 130.35, 130.23 (d, $C_{o/m}$), 124.38 (s, C_i), 71.74 (t, OCH_2), 14.01 (q, CH_2CH_3) ppm.

Abkühlen der Probe auf $-60^{\circ}C$ bringt keine signifikante Veränderung gegenüber dem RT-Spektrum.

IR (Nujol): 1620 (s, br, strukturiert, $C=\overset{+}{N}=C$), 1595 (s), 1515 (m-w, Arom.), 1495, 1410, 1405 (m), 1340, 1325 (s), 1315 (m-s), 1305 (s), 1195, 1185 (m), 1155 (w), 1125, 1105 (m-w) cm^{-1} .

FD-MS (CH_3NO_2): 283 (M^++1 , 30%), 282 (M^+ , 100%).

$C_{18}H_{20}Cl_6NO_2Sb$ (616.84) Ber. C: 35.05 H: 3.27 N: 2.27

Gef. C: 34.81 H: 2.97 N: 2.34

1,3-Diethoxy-1-tert.-butyl-3-phenyl-2-azapropenylium-hexachloroantimonat 47ea

Aus 45e oder 45h (gelöst in 10 ml 1,2 Dichlorethan) und 41a.

Aufarbeitung wie bei 47ba. Gelbstichige, große, klare Kri-

stalle, Schmp. 129-131⁰C (Zers.), Ausbeute (aus 45e) 64%, (aus 45h) 78%.

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, RT): 7.93-7.60 (m, 5H, Ph-H), 5.00-4.27 (m, 4H, OCH₂ diaster.), 1.72, 1.62 (t, 6H, CH₂CH₃, J=7.0 Hz), 1.33 (s, 9H, t-Bu-H) ppm.

¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, RT): 176.95, 165.41 (s, C=N⁺C), 137.45 (d, C_p), 130.47, 129.65 (d, C_{o/m}), 125.74 (s, C_i), 71.56, 71.55 (t, OCH₂), 42.23 (s), 27.82 (q, t-Bu), 13.86 (q, CH₂CH₃) ppm.

IR (Nujol): 1765 (s, br, strukturiert, C=N⁺C), 1595, 1510, 1500 (m-w, Arom.), 1400 (m), 1340, 1330, 1300 (s), 1230, 1215, 1185 (m), 1135, 1105 (m-w) cm⁻¹.

FD-MS (CH₃NO₂): 262 (M⁺, 100%).

C₁₆H₂₄Cl₁NO₂Sb (596.85) Ber. C: 32.20 H: 4.05 N: 2.35

Gef. C: 32.05 H: 3.82 N: 2.40

1,3-Diethoxy-1-phenyl-3-iso-propyl-2-azapropenylium-hexa-chloroantimonat 47fa

Aus 45f (ungelöst) und 41a.

Zu der auf ca. 15 ml Lösungsmittelvolumen (im Vakuum) eingegangenen Reaktionslösung tropft man bei RT unter Rühren ca. 200 ml wasserfreien Diethylether. Der ausfallende, farblose Niederschlag wird abgefrittet, in 20 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ aufgenommen und Diethylether unter Rühren bei RT bis zur beginnenden Kristallisation zugetropft. Abkühlen wie bei 47aa; Wiederholung der Prozedur mit der Mutterlauge liefert weiteres Produkt. Farblose Nadeln, Schmp. 98-100⁰C (Zers.), Gesamtausbeute 64%.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , RT): 8.10-7.45 (m, 5H, Ph-H), 4.73, 4.68 (q, 4H, OCH_2 , $J=7.0$ Hz), 2.98 (sept, 1H, CH, $J=6.8$ Hz), 1.72, 1.60 (t, 6H, CH_2CH_3), 1.27 (d, 6H, i-Pr- CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CD_3CN , RT): 177.67, 169.15 (s, $\text{C}=\text{N}^+=\text{C}$), 137.97 (d, C_p), 131.20, 130.84 (d, $\text{C}_{o/m}$), 127.05 (s, C_i), 72.17, 71.53 (t, OCH_2), 37.68 (d), 16.90 (q, i-Pr), 13.89 (q, CH_2CH_3) ppm.

Bei Abkühlen auf -40°C verändert sich das i-Pr- CH_3 -Signal zu einem breiten Koaleszenzsignal.

IR (Nujol): 1710 (s, br, strukturiert, $\text{C}^+-\text{N}^+-\text{C}$), 1595 (m), 1510 (m-s, Arom.), 1490 (m-w), 1405 (m), 1330, 1315, 1305, 1295 (vs), 1180, 1160 (m), 1135 (m-s) cm^{-1} .

FD-MS (CH_3NO_2): 249 (M^++1 , 100%).

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{Cl}_6\text{NO}_2\text{Sb}$ (528.81) Ber. C: 30.91 H: 3.80 N: 2.40

Gef. C: 30.96 H: 3.58 N: 2.10

1,3-Diethoxy-1-methyl-3-phenyl-2-azapropenylium-hexachloro- antimonat 471a

Aus 451 (gelöst in 10 ml 1,2-Dichlorethan) und 41a.

Zutropfen von 451 bei 0°C , 3h Rühren bei 0°C , 7h bei RT.

Nach Einengen auf ca. ein Drittel des Lösungsmittelvolumens wird bei RT unter Rühren Diethylether bis zur beginnenden Kristallisation zugetropft. Abkühlen wie bei 47aa. Massive, farblose Kristalle, Schmp. $109-112^\circ\text{C}$ (Zers.), Ausbeute 80%.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CD_3NO_2 , RT): 8.15-7.50 (m, 5H, Ph-H), 4.81, 4.73 (q, 4H, OCH_2 , $J=7.0$ Hz), 2.48 (s, CH_3), 1.65, 1.55 (t, 6H, CH_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CD_3CN , RT): 173.69, 173.12 ($\text{C}=\text{N}^+=\text{C}$),

138.27 (C_p), 131.81, 130.81 ($C_{o/m}$), 126.44 (C_i), 72.47, 71.23 (OCH_2), 23.30 (CH_3), 13.98 (CH_2CH_3) ppm.

IR (Nujol): 1735 (s, br, strukturiert, $C=\overset{+}{N}=C$), 1590 (m), 1510 (w, Arom.), 1495 (w), 1480 (m-w), 1410 (m), 1220, 1210, 1190 (vs), 1175, 1155 (m) cm^{-1} .

FD-MS (CH_3NO_2): 255 ($M^+ + Cl$, 39%), 220 (M^+ , 100%).

$C_{13}H_{18}Cl_6NO_2Sb$ (554.76) Ber. C: 28.15 H: 3.27 N: 2.52

Gef. C: 28.32 H: 3.35 N: 2.37

1,3-Diethoxy-1,3-di-tert.-butyl-2-azapropenylium-hexachloroantimonat 47ia

Aus 45i (gelöst in 10 ml 1,2-Dichlorethan) und 41a.

Zur filtrierten Reaktionslösung wird in der Siedehitze CCl_4 bis zur beständigen Trübung zugegeben. Abkühlen wie bei 47aa. Große, farblose, klare Kristalle, Schmp. 188-189°C (Zers.), Ausbeute 90%.

^1H -NMR (400 MHz, CD_3CN , RT): 4.22, 4.18 (dq, 4H, OCH_2 diast., $^2J=10.4$ Hz, $^3J=7.0$ Hz), 1.43 (t, 6H, CH_2CH_3), 1.30 (s, 9H, t-Bu-H) ppm.

^{13}C -NMR (25.15 MHz, CD_3CN , RT): 172.68 ($C=\overset{+}{N}=C$), 70.95 (OCH_2), 40.59, 27.15 (t-Bu), 13.62 (CH_2CH_3) ppm.

IR (Nujol): 1820 (s, br, strukturiert, $C=\overset{+}{N}=C$), 1405 (m), 1305 (s), 1285 (vs), 1220 (s), 1180 (m-s), 1115 (m) cm^{-1} .

FD-MS (CH_3NO_2): 242 (M^+ , 100%).

$C_{14}H_{28}Cl_6NO_2Sb$ (576.86) Ber. C: 29.15 H: 4.89 N: 2.43

Gef. C: 29.20 H: 4.86 N: 2.33

**1,3-Dimethoxy-1,3-dimethyl-2-azapropenylium-hexachloroanti-
monat 47ma**

Aus 45m (gelöst in 10 ml 1,2-Dichlorethan) und 41a.

7h Rühren bei RT (im Frittenkolben). Nach Einengen auf die Hälfte des Lösungsmittelvolumens im Vakuum tropft man unter Rühren bei RT ca. 120 ml Diethylether zu und kühlt dann auf -60°C ab. Der entstandene farblose Niederschlag wird bei -60°C abgefrittet, bei RT in 12 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und Diethylether (ca. 8 ml) bis zur beständigen Trübung zuge- tropft. Bei Erwärmen klärt sich die Lösung wieder. Die bei Abkühlen auf RT gebildeten Kristalle werden abgefrittet und nochmals wie oben aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ umkristallisiert.

Gelbstichige Kristalle, Schmp. $119-125^{\circ}\text{C}$ (Zers.), Ausbeute 22%.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CD_3CN , RT): 4.45 (q, 4H, OCH_2 , $J=7.0$ Hz), 2.50 (s, 6H, CH_3), 1.42 (t, 6H, CH_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CDCl_3 , RT): 176.46 ($\text{C}=\text{N}^+=\text{C}$), 71.38 (OCH_2), 23.57 (CH_3), 13.83 (CH_2CH_3) ppm.

IR (Nujol): 1710 (m-s, br, strukturiert, $\text{C}=\text{N}^+=\text{C}$), 1530 (m-w), 1395 (m-s), 1320 (s), 1300 (s, br), 1240 (w), 1210 (m-w), 1125 (m), 1100 (m-s) cm^{-1} .

FD-MS (CH_3NO_2): 193 ($\text{M}^+ + \text{Cl}$, 13%), 158 (M^+ , 27%), 89 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_5\text{O}$, 100%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Cl}_6\text{NO}_6\text{Sb}$ (492.69) Ber. C: 19.50 H: 3.27 N: 2.84

Gef. C: 19.41 N: 3.08 H: 2.60

Darstellung der Tetrafluoroborate 47db,eb,ib

1,3-Diethoxy-1,3-diphenyl-2-azapropenylum-tetrafluoroborat

47db

Zu 3.0 g (16.0 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat 41b in 50 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 gibt man bei RT unter Rühren 4.0 g (16 mmol) 45d (ungelöst). Nach 20h Rühren wird die Lösung auf die Hälfte ihres Volumens eingeengt und filtriert. Man tropft unter Rühren wasserfreies CCl_4 bis zur Bildung einer schwachen, beständigen Trübung zu und erhitzt dann bis zum Sieden. Abkühlen wie bei 47aa unter Anreiben (besser Animpfen) ergibt farblose Kristalle, die abgefrittet, und zweimal mit 10 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (1:2) gewaschen werden. Wiederholung der Fällung liefert weiteres Produkt. Schmp. 117-121 $^{\circ}\text{C}$ (Sintern), Gesamtausbeute 4.9 g (84% d.Th.).

Bei gleicher Arbeitsweise, jedoch bei Verwendung von Diethylether als Fällungsmittel, erhält man farblose, massive, klare Kristalle, Schmp. 133-137 $^{\circ}\text{C}$, Ausbeute 90%.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , +50 $^{\circ}\text{C}$): 7.81-7.46 (m, 10H, Ph-H), 4.57 (q, 4H, OCH_2 , $^3\text{J}=7.1$ Hz), 1.65 (t, 6H, CH_3) ppm.

(200 MHz, CDCl_3 , RT): 7.81-7.47 (m, 10H, Ph-H), 4.9 (breit, 4H, OCH_2), 1.66 (t, 6H, CH_3 , $^3\text{J}=7.1$ Hz) ppm.

(200 MHz, CD_2Cl_2 , -68.5 $^{\circ}\text{C}$): 7.87-7.53 (m, 10H, Ph-H), 4.91, 4.72 (dq, 4H, OCH_2 diaster., $^2\text{J}=10.4$ Hz, $^3\text{J}=7.1$ Hz), 1.72 (t, 6H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CDCl_3 , RT): 169.90 (s, $\text{C}=\text{N}^+=\text{C}$), 136.51 (d, C_p), 130.26, 129.80 (d, $\text{C}_\text{o/m}$), 124.92 (s, C_i), 71.74 (t, OCH_2), 13.59 (q, CH_2CH_3) ppm.

Bei Abkühlen der Probe auf -95°C (CH_2Cl_2) beobachtet man keine signifikante Änderung gegenüber dem RT-Spektrum.

IR (Nujol): 1635 (s, br, strukturiert, $\text{C}=\text{N}^+=\text{C}$), 1595 (m), 1510 (w), 1500 (m, Arom.), 1415 (w), 1345, 1330, 1310 (s), 1280 (w), 1195 (s), 1185 (m), 1175, 1160 (w), 1100 (s), 1060 (vs, br, BF_4), 1000 (s) cm^{-1} .

FD-MS (CH_3NO_2): 282 (M^+ , 100%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{BF}_4\text{NO}_2$ (369.17) Ber. C: 58.56 H: 5.46 N: 3.79

Gef. C: 58.68 H: 5.25 N: 3.59

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 47eb,ib:

Zu 2.85 g (15 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat 41b in 35 ml wasserfreiem 1,2-Dichlorethan tropft man unter Rühren bei RT 15 mmol des entsprechenden N-Acylimidats (45e oder 45i), gelöst in 10 ml 1,2-Dichlorethan. Nach 17h Rühren bei RT entfernt man im Vakuum alle leichtflüchtigen Bestandteile. Der Rückstand wird wie unten angegeben aufgearbeitet.

1,3-Diethoxy-1-tert.-butyl-3-phenyl-2-azapropenylium-tetrafluoroborat 47eb

Der Rückstand wird in wasserfreiem Acetonitril aufgenommen und auf -78°C abgekühlt. Unter starkem Rühren tropft man wasserfreien Diethylether zu, bis keine weitere Fällung mehr auftritt. Der farblose Niederschlag wird bei -78°C abgefrittet und nochmals obiger Prozedur unterzogen. Abschließend wäscht man mit Diethylether und trocknet im Hochvakuum. Feinkristalliner farbloser Feststoff, Schmp. $84-88^{\circ}\text{C}$, Ausbeute 92%.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , RT): 7.82-7.79 (m, 3H, $\text{Ph-H}_{\text{m/p}}$), 7.67-7.63 (m, 2H, Ph-H_o), 4.86, 4.57 (dq, 2H, OCH_2 diaster., $^2J=10.6$ Hz, $^3J=7.1$ Hz), 4.72, 4.42 (dq, 2H, OCH_2 diaster., $^2J=10.4$ Hz, $^3J=7.1$ Hz), 1.63, 1.60 (t, je 3H, CH_2CH_3), 1.30 (s, 9H, t-Bu-H) ppm.

^{13}C -NMR (25.15 MHz, CDCl_3 , RT): 175.52, 164.20 ($\text{C}=\text{N}^+=\text{C}$), 136.35 (C_p), 129.65, 129.14 ($\text{C}_{o/m}$), 125.50 (C_i), 70.83, 70.50 (OCH_2), 41.38, 26.85 (t-Bu), 13.10, 12.95 (CH_2CH_3) ppm.

IR (Nujol): 1740 (s, br, strukturiert, $\text{C}=\text{N}^+=\text{C}$), 1595 (m-w), 1500 (m, Arom.), 1410, 1400 (m), 1320, 1300, 1280 (s), 1210, 1200 (m-s), 1175, 1125, 1080 (m), 1040 (vs, br, BF_4) cm^{-1} .

FD-MS (CH_3NO_2): 262 (M^+ , 100%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{BF}_4\text{NO}_2$ (349.18) Ber. C: 55.04 H: 6.93 N: 4.01

Gef. C: 55.27 H: 6.80 N: 4.11

1,3-Diethoxy-1,3-di-tert.-butyl-2-azapropenylium-tetrafluoroborat 47ib

Der ölige Rückstand wird mehrmals mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Hellgelbes Öl, Ausbeute 90%.

^1H -NMR (60 MHz, CDCl_3 , RT): 4.35 (m, 4H, OCH_2 diaster.), 1.47 (t, 6H, CH_2CH_3 , $J=7.0$ Hz), 1.37 (s, 18H, t-Bu-H) ppm.

^{13}C -NMR (25.15 MHz, CD_3CN , RT): 173.00 ($\text{C}=\text{N}^+=\text{C}$), 71.50 (OCH_2), 41.01, 27.26 (t-Bu), 13.98 (CH_2CH_3) ppm.

IR (CH_2Cl_2): 1825 (s, br, strukturiert, $\text{C}=\text{N}^+=\text{C}$), 1500 (m), 1480 (m-s), 1465, 1420 (m), 1390 (w), 1370 (m), 1300-1250 (s), 1220 (s), 1180 (m-s), 1065 (vs, br, BF_4), 1005 (m-s) cm^{-1} .

FD-MS (CH_3NO_2): 242 (M^+ , 100%), 241 (M^+-1 , 43%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{BF}_4\text{NO}_2$ (329.19) Ber. C: 51.08 H: 8.57 N: 4.26

Gef. C: 49.35 H: 7.53 N: 4.19

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Hexachloroantimonate 47bc,cc,kc,nc:

Zu 2.75 g (7 mmol) Trimethyloxonium-hexachloroantimonat 4lc in 15 ml wasserfreiem Nitromethan gibt man bei RT 7 mmol des entsprechenden N-Acylimidats 45 und läßt 17h (45n: 3h) bei RT Rühren. Nach Kristallisieren und Reinigen wie unten angegeben wird das Produkt abgefrittet, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Die Originalansätze wurden in einer Größenordnung von 6.8-8.2 mmol durchgeführt.

1-Methoxy-3-iso-propoxy-1,3-diphenyl-2-azapropenylium-hexachloroantimonat 47bc

Aus 45b (ungelöst) und 4lc.

Nach Einengen des Lösungsmittelvolumens im Vakuum auf ca. die Hälfte wird Diethylether bei RT bis zur beginnenden Kristallisation zugegeben. Abkühlen wie bei 47aa. Zugabe von Diethylether zur Mutterlauge liefert weiteres Produkt. Die entstandenen Kristalle werden abgefrittet und aus Chloroform umkristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp. $132-133^\circ\text{C}$ (Zers.), Ausbeute 68%.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CD_3NO_2 , RT): 8.10-7.30 (m, 10H, Ph-H), 5.60 (sept, 1H, OCH, $J=6.1$ Hz), 4.58 (s, 3H, OCH_3), 1.70 (d, 6H, i-Pr- CH_3) ppm.

Bei Abkühlen einer Probe auf -25°C (100 MHz) spaltet das Signal bei 1.70 ppm zu zwei eng benachbart liegenden Dubletts auf.

^{13}C -NMR (25.15 MHz, CD_3CN , RT): 170.78, 170.51 (s, $\text{C}=\text{N}^+=\text{C}$), 137.57, 137.48 (d, C_p), 131.47, 130.74, 130.62 (d, $\text{C}_\text{o/m}$), 126.28, 125.74 (s, C_i), 82.45 (d, OCH), 61.46 (q, OCH_3), 21.78 (q, i-Pr- CH_3) ppm.

Bei Abkühlen der Probe auf -40°C spaltet das Signal bei 21.78 ppm in zwei Signale auf (21.20, 21.60 ppm).

IR (Nujol): 1640 (s, br, strukturiert, $\text{C}=\text{N}^+=\text{C}$), 1590 (m-s), 1505 (w, Arom.), 1485, 1410 (m), 1335 (vs), 1315 (s), 1295 (vs), 1245 (w), 1200 (m-s), 1180 (m-w), 1155 (w), 1140 (m-w), 1105 (m) cm^{-1} .

FD-MS (CH_3NO_2): 317 ($\text{M}^+ + \text{Cl}$, 12%), 282 (M^+ , 100%), 267 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 17%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Cl}_6\text{NO}_2\text{Sb}$ (616.84) Ber. C: 35.05 H: 3.27 N: 2.27

Gef. C: 35.18 H: 3.24 N: 2.18

1-Methoxy-3-iso-propoxy-1-tert.-butyl-3-phenyl-2-azapropenyliumhexachloroantimonat 47cc

Aus 45c (ungelöst) und 41c.

Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum nimmt man den Rückstand in einem Gemisch von 10 ml $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (7:3) auf und tropft bei RT unter Rühren Diethylether bis zur beginnenden Kristallisation zu. Abkühlen wie bei 47aa. Zugabe von Diethylether zur Mutterlauge liefert weiteres Produkt. Gelbstichige, klare Kristalle, Schmp. $115\text{--}116^{\circ}\text{C}$ (Zers.), Gesamtausbeute 68%.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CD_3NO_2 , RT): 8.15-7.65 (m, 5H, Ph-H), 5.42 (sept, 1H, OCH, $J=6.8$ Hz), 4.35 (s, 3H, OCH_3), 1.71, 1.65 (d, 6H, i-Pr- CH_3 diaster.), 1.37 (d, 9H, t-Bu-H) ppm.

Zur Temperaturabhängigkeit der iso-Propyl- CH_3 -Signale vgl. Abb. 11, Kap. C.3.2.1..

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CD_3CN , RT): 178.40, 165.38 (s, $\text{C}=\overset{+}{\text{N}}=\text{C}$), 137.69 (d, C_p), 130.81, 130.62 (d, $\text{C}_{o/m}$), 127.65 (s, C_i), 81.75 (d, OCH), 61.22 (q, OCH_3), 42.74 (s), 27.70 (q, t-Bu), 21.69, 21.54 (d, i-Pr- CH_3 diaster.) ppm.

Zur Temperaturabhängigkeit der iso-Propyl- CH_3 -Signale (100.4 MHz, CD_3CN) vgl. Abb. 12, Kap. C.3.2.1..

IR (Nujol): 1700 (s, br, strukturiert, $\text{C}=\overset{+}{\text{N}}=\text{C}$), 1595 (m-w), 1515 (m, Arom.), 1515, 1485 (m), 1420, 1410 (m-w), 1315, 1300 (s), 1230 (m-w), 1200 (w), 1180 (m), 1160, 1145 (w), 1130 (m) cm^{-1} .

FD-MS (CH_3NO_2): 263 (M^++1 , 100%), 262 (M^+ , 40%), 220 ($\text{M}^+-\text{C}_3\text{H}_6$, 5%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Cl}_6\text{NO}_2\text{Sb}$ (596.84) Ber. C: 32.20 H: 4.05 N: 2.35

Gef. C: 32.40 H: 3.95 N: 2.21

1,3-Dimethoxy-1,3-di-iso-propyl-2-azapropenylium-hexachloroantimonat 47kc

Aus 45k (ungelöst) und 41c.

Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum nimmt man den Rückstand in 15 ml CH_2Cl_2 auf und gibt in der Siedehitze unter Rühren Diethylether bis zur beständigen Trübung zu. Abkühlen wie bei 47aa. Farblose, massive Kristalle, Schmp. 135-137 $^{\circ}\text{C}$ (Zers.), Ausbeute 72%.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}=1:1$, RT): 4.08 (s, 6H, OCH_3), 3.05 (sept, 2H, CH, $J=6.7$ Hz), 1.31 (d, i-Pr- CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CD_3CN , RT): 175.98 ($\text{C}=\overset{+}{\text{N}}=\text{C}$), 60.91 (OCH_3), 36.95, 19.14 (i-Pr) ppm.

Abkühlen der Probe auf -91°C (100.4 MHz, CD_2Cl_2) bringt keine signifikante Veränderung gegenüber dem RT-Spektrum.

IR (Nujol): 1790 (m-s, br, strukturiert, $\text{C}=\overset{+}{\text{N}}=\text{C}$), 1545 (m), 1335, 1320 (s), 1300 (m-s), 1275 (s), 1200, 1175 (s), 1105 (m-s) cm^{-1} .

FD-MS (CH_3NO_2): 221 ($\text{M}^+ + \text{Cl}$, 15%), 186 (M^+ , 100%), 108 (60%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Cl}_6\text{NO}_2\text{Sb}$ (520.74) Ber. C: 23.07 H: 3.87 N: 2.69

Gef. C: 23.23 H: 3.86 N: 2.60

1,3-Dimethoxy-1,3-dimethyl-2-azapropenylum-hexachloroantimonat 47nc

Aus 45n (ungelöst) und 41c.

Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in 22 ml $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CHCl}_3$ (1:2) aufgenommen. Man tropft unter Rühren bei RT 120 ml wasserfreien Diethylether zu, frittet dann den entstandenen Niederschlag ab und nimmt ihn 5 ml wasserfreiem Acetonitril auf. Nach Zugabe von Diethylether bis zur beständigen Trübung (RT, Rühren) erwärmt man bis zur Klärung der Lösung. Abkühlen wie bei 47aa. Gelbstichige, klare Kristalle, Schmp. $176-178^\circ\text{C}$ (Zers. ab ca. 150°C), Ausbeute 54%.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CD_3CN , RT): 4.10 (s, 6H, OCH_3), 2.52 (s, 6H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CD_3CN , -45°C): 177.89 ($\text{C}=\overset{+}{\text{N}}=\text{C}$), 60.43

(OCH₃), 22.93 (CH₃) ppm.

IR (Nujol): 1705 (s, br, strukturiert, C=N=C), 1550 (w), 1310 (s, br), 1295 (w) cm⁻¹.

FD-MS (CH₃NO₂): 130 (M⁺, 100%), 129 (M⁺-1, 30%).

UV: s.Tab.27, Kap. C.7..

C₆H₁₂Cl₆NO₂Sb (464.64) Ber. C: 15.51 H: 2.60 N: 3.01

Gef. C: 15.36 H: 2.31 N: 2.99

Darstellung von N-(Methyl-methoxymethylen)-N-methyl-ammonium-hexachloroantimonat 57

1.8 g (4.6 mmol) Trimethyloxonium-hexachloroantimonat 41c und 0.4 g (5.5 mmol) N-Methyl-acetamid werden bei RT unter Rühren gemischt, wobei das Reaktionsgemisch stark aufschäumt. Das entstandene Öl verfestigt sich langsam zu einem farblosen Feststoff, der mit 10 ml n-Hexan und 10 ml Diethylether gewaschen und anschließend in 15 ml CH₂Cl₂ gelöst wird. Das Produkt wird mit Diethylether bei 0°C wieder ausgefällt, der so erhaltene Feststoff mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Farbloser, feinkristalliner Feststoff, Schmp. 108-111°C (Zers.), Ausbeute 1.55 g (81% d.Th.).

¹H-NMR (60 MHz, CD₃CN, RT): 7-9 (br, 1H, NH), 4.22 (s, 3H, OCH₃), 3.00 (d, 3H, NCH₃, ³J_{HCHN}=5.5 Hz), 2.46 (s, 3H, CH₃), ppm.

¹³C-NMR (25.15 MHz, CD₃CN, RT): 178.95 (O-C=N), 61.34 (OCH₃), 29.46 (NCH₃), 18.08 (CH₃) ppm.

IR (Nujol): 3340, 3300 (m, br, N-H), 1670 (s, C=N), 1545, 1400, 1315 (m), 1185 (m-w), 1165 (m) cm⁻¹.

E.8. Darstellung der 1,1-Dialkoxy-2-azapropenyliums Salze und deren Vorstufen

Darstellung der N-Methylen-carbaminsäureester 59aa-bb aus den

Iminen 3la,b; Allgemeine Vorschrift:

Zu einer Lösung aus 50 mmol Ketimin 3l und 8.1 g (67 mmol, 8.85 ml) 2,4,6-Trimethylpyridin 62 in 100 ml wasserfreiem n-Hexan tropft man bei RT unter Rühren 75 mmol des entsprechenden Chlorameisensäureesters 61. Nach beendeter Zugabe kocht man 24h unter Rückfluß. Der entstandene farblose Niederschlag wird abgesaugt und mit 50 ml heißem n-Hexan nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden am Rotationsverdampfer vom n-Hexan befreit, der Rückstand durch Umkristallisieren oder Destillation gereinigt.

N-Diphenylmethylen-carbaminsäuremethylester 59aa

Aus 9.1 g N-Diphenylmethylenamin 3la und 7.1 g (5.8 ml) Chlorameisensäuremethylester 61a. Farblose Kristalle, Schmp. 65-66⁰ (n-Pentan), Ausbeute 9.8 g (82% d.Th.).

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂/CF₃Cl, +21⁰C): 7.95 (breit, Ph-H_o), 7.88 (tt, Ph-H_p, ³J=7.3 Hz, ⁴J=?), 7.81 (dd, Ph-H_m, ³J=7.3 Hz, 10H), 4.00 (s, 3H, OCH₃) ppm.

(-101⁰C): 7.71 (dd, 2H, Ph-H_o, ³J=7.3 Hz, ⁴J=?), 7.51 (tt, Ph-H_p, ³J=7.3 Hz, ⁴J=?), 7.56 (tt, Ph-H_p, ³J=7.3 Hz, ⁴J=1.2 Hz), 7.49, 7.45 (t, Ph-H_m, ³J=7.3 Hz), 7.40 (dd, Ph-H_o, ³J=7.3 Hz, ⁴J=1.2 Hz, 8H), 3.70 (s, 3H, OCH₃) ppm.

¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, RT): 171.15 (s, C=N), 162.96 (s, C=O), 136.20 (s, C_i), 131.02 (d, C_p), 128.80, 128.17 (d,

$C_{O/m}$), 52.93 (q, OCH_3) ppm.

(-55°C): 171.45 (s, C=N), 163.11 (s, C=O), 134.96, 135.90 (s, C_i), 131.96, 130.36 (d, C_p), 129.71, 128.10, 127.95, 127.53 (d, $C_{O/m}$), 53.24 (q, OCH_3) ppm.

Die Phenyl- C_i -Signale koaleszieren bei einer Temperatur von -25°C (=248K).

IR (CCl_4): 3070, 3030 (vw, C-H arom.), 2950 (w, C-H aliph.), 1720 (s, C=O), 1635, 1625 (m-s, C=N), 1595, 1575 (vw, Arom.), 1490 (vw), 1450, 1435, 1330 (m), 1310, 1300 (w), 1280 (vw), 1230 (vs), 1190, 1180 (vw), 1160 (m-s), 1075, 1035 (w), 1025 (m-w) cm^{-1} .

MS (70 eV/20°C): 239 (M^+ , 87%), 224 (M^+-CH_3), 209 (54%), 208 (M^+-OCH_3 , 77%), 182 ($Ph_2C=NH_2^+$, 47%), 181 (20%), 180 (61), 175 (16%), 103 (10%), 91 (20%), 77 (100%), 51 (55%).

$C_{15}H_{13}NO_2$ (239.27) Ber. C: 75.30 H: 5.48 N: 5.85

Gef. C: 75.46 H: 5.38 N: 5.60

N-Diphenylmethylen-carbaminsäureethylester 59ab

Aus 9.1 g N-Diphenylmethylenamin 31a und 8.15 g (7.2 ml) Chlorameisensäureethylester 61b. Farblose Kristalle, Schmp. 55-56°C (n-Hexan), Ausbeute 10.4 g (82% d.Th.) (Schmp. 55-56°C (Petrolether), Ausbeute 29% ¹⁴³).

¹H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$, RT): 7.60-7.30 (m, 10H, Ph-H), 4.11 (q, 2H, OCH_2 , J=7.0 Hz), 1.08 (t, 3H, CH_3) ppm.

¹³C-NMR (25.15 MHz, $CDCl_3$, RT): 170.81 (s, C=N), 162.32 (s, C=N), 136.11 (s, C_i), 130.81 (d, C_p), 128.68, 128.01 (d, $C_{O/m}$), 61.88 (t, OCH_2), 13.92 (q, CH_3) ppm.

IR (CCl_4): 3060, 3020 (w, C-H arom.), 2980, 2960, 2900, 2860

(w, C-H aliph.), 1720 (s, C=O), 1640, 1630 (m, C=N), 1600, 1580 (w, Arom.), 1450 (m), 1370 (w), 1325 (m), 1230 (s), 1150, 1050 (m) cm^{-1} .

MS (70 eV/35 $^{\circ}$ C): 253 (M^{+} , 29%), 210 (14%), 209 (97%), 208 (M^{+} -EtO, 60%), 181 (22%), 180 ($\text{Ph}-\text{CN}^{\dagger}-\text{Ph}$, 100%), 104 ($\text{Ph}-\text{CN}^{\dagger}-\text{H}$, 78%), 91 (26%), 77 (55%), 51 (23%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (253.30) Ber. C: 75.87 H: 5.97 N: 5.53

Gef. C: 75.90 H: 6.07 N: 5.22

N-Diphenylmethylen-carbaminsäurephenylester 59ac

Aus 9.1 g Diphenylmethylenamin 31a und 11.75 g Chlorameisensäurephenylester 61c; der Niederschlag wird mit 50 ml heißem Toluol nachgewaschen. Gelbstichige Nadeln, Schmp. 90 $^{\circ}$ C (n-Hexan), Ausbeute 12.2 g (81% d.Th.) (Schmp. 82-83 $^{\circ}$ C (Hexan), Ausbeute 87% ¹⁴⁴).

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , RT): 7.85-6.70 (m, Ph-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CDCl_3 , RT): 172.12 (s, C=N), 160.80 (s, C=O), 150.61 (s, C_i -PhO), 136.08 (s, C_i), 131.38 (d, C_p), 129.29 (d, C_m -PhO), 129.04, 128.38 (d, $\text{C}_{o/m}$), 125.80 (d, C_p -PhO), 121.34 (d, C_o -PhO) ppm.

IR (CCl_4): 3070, 3040 (w, C-H arom.), 1745 (s, C=O), 1630 (m-s, C=N), 1595 (m), 1580 (m-w, Arom.), 1495 (m-s), 1480 (w), 1450, 1320 (m), 1300 (w), 1215 (s), 1195 (vs), 1165 (s), 1145 (vs), 1075, 1030, 1005 (w) cm^{-1} .

MS (70 eV/50 $^{\circ}$ C): 301 (M^{+} , 0%), 209 (42%), 208 (M^{+} -PhO, 100%), 182 ($\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH}_2^{\dagger}$, 22%), 180 (14%), 165 (14%), 148 (31%), 121 (29%), 105 ($\text{PhHC}=\text{NH}_2^{\dagger}$, 54%), 95 (65%), 77 (63%).

$C_{20}H_{15}NO_2$ (301.35) Ber. C: 79.72 H: 5.02 N: 4.65

Gef. C: 79.51 H: 5.09 N: 4.82

N-Di-tert.-butylmethylen-carbaminsäureethylester 59bb

Aus 7.05 g Di-tert.-butylmethylenamin 31b und 8.15 g (7.2 ml) Chlorameisensäureethylester 61b. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 71-72°C/0.03 Torr, Ausbeute 6.7g (63% d.Th.).

Beim Destillieren gehen stets Spuren von $NEt_3H^+ Cl^-$ mit über. Versuche, letzteres durch Waschen aus einer Etherlösung des Rohprodukts mit Wasser zu entfernen, schlugen fehl.

^1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$, RT): 4.08 (q, 2H, OCH_2 , $J=7.0$ Hz); 1.32 (s, t-Bu-H; t, CH_3 , $\Sigma 12H$) ppm.

^{13}C -NMR (25.15 MHz, $CDCl_3$, RT): 183.01 (C=N), 162.26 (C=O), 61.40 (OCH_2), 43.74, 29.94 (t-Bu), 14.41 (CH_3) ppm.

IR (CCl_4): 2970 (m), 2930, 2910 (m-w), 2870 (w, C-H aliph.), 1710 (vs, C=O), 1670 (m-s, C=N), 1495, 1485, 1470, 1465 (m-w), 1445 (w), 1400 (m-w), 1375 (m), 1305 (vw), 1255, 1245, 1210 (s), 1100 (w), 1050 (m-s), 1030 (w) cm^{-1} .

MS (70 eV/150°C): 214 ($M^+ + 1$, 12%), 213 (M^+ , 8%), 198 ($M^+ - CH_3$, 13%), 168 ($M^+ - EtO$, 85%), 156 (87%), 121 (43%), 112 (24%), 84 (t-Bu- $C\dot{N}$ -H, 100%), 57 (t-Bu $^+$, 92%), 41 (49%).

$C_{12}H_{23}NO_2$ (213.14) Ber. C: 67.56 H: 10.87 N: 6.57

Gef. C: 66.83 H: 10.61 N: 6.96

**Darstellung der N-Methylencarbaminsäureester 59aa,ab,cb-db
aus den N-Silyliminen 32a,c,d**

Die zur Darstellung angewandten allgemeinen Vorschriften sind identisch mit denen, die bei der Synthese der N-Acyl-imine 35 aus den N-Silyliminen 32a,c,d benutzt werden (s. Kap. E.3.2).

N-Diphenylmethylen-carbaminsäuremethylester 59aa

Aus 4.85 g (20 mmol) N-Silylimin 32a und 1.9 g (20 mmol, 1.55 ml) 61a nach Methode A. Farblose Kristalle, Schmp. 65-66⁰C (n-Pentan), Ausbeute 3.35g (70% d.Th.).

N-Diphenylmethylen-carbaminsäureethylester 59ab

Aus 4.85 g (20 mmol) N-Silylimin 32a und 2.2 g (20 mmol, 1.95 ml) 61b nach Methode A. Farblose Kristalle, Schmp. 55-56⁰C (n-Hexan), Ausbeute 3.65 g (72% d.Th.).

N-(Tert.-butyl-phenyl)methylencarbaminsäureethylester 59cb

Aus 4.7 g (20 mmol) N-Silylimin 32c und 2.2 g (20 mmol, 1.95 ml) 61b nach Methode B. Farblose Flüssigkeit, die beim Stehen erstarrt, Sdp. 75⁰C/0.04 Torr, Ausbeute 4.25 g (91% d.Th.) (Sdp. 120⁰C/10 Torr, Ausbeute 71% ¹⁴³).

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, RT): 7.45-7.05 (m, 5H, Ph-H), 3.88 (q, 2H, OCH₂, J=7.2 Hz), 1.22 (s, 9H, t-Bu-H), 0.90 (t, 3H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, RT): 183.13 (s, C=N), 162.20 (s, C=O), 135.42 (s, C_i), 128.10 (d, C_p), 127.22, 126.40 (d, C_{o/m}), 61.40 (t, OCH₂), 39.92 (s), 27.42 (q, t-Bu), 13.68

(q, CH_2CH_3) ppm.

IR (KBr): 3060 (w, C-H arom.), 2980 (m), 2940, 2905, 2875 (w, C-H aliph.), 1730 (s, C=O), 1650 (m-s, C=N), 1600, 1580 (w, Arom.), 1470, 1460, 1445 (m), 1390 (w), 1365 (m), 1240, 1210 (s), 1090 (w), 1035, 985, 820 (m), 760 (w), 695 (s) cm^{-1} .

MS (70 eV/20°C): 233 (M^+ , 31%), 204 ($\text{M}^+ - \text{Et}$, 55%), 188 ($\text{M}^+ - \text{EtO}$, 90%), 176 ($\text{M}^+ - t\text{-Bu}$, 88%), 145 (28%), 132 (77%), 105 (78%), 104 ($\text{Ph}-\text{CN}^+-\text{H}$, 100%), 103 (59%), 91 (37%), 77 (67%), 57 (57%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ (233.31) Ber. C: 72.07 H: 8.21 N: 6.00

Gef. C: 72.18 H: 8.12 N: 5.81

N-Phenylmethylen-carbaminsäuremethylester 59da

Aus 3.55 g (20 mmol) N-Silylimin 32c und 1.9 g (20 mmol, 1.55 ml) 61a nach Methode C. Farblose Flüssigkeit, Sdp. $64^\circ\text{C}/0.03$ Torr, Ausbeute 2.2 g (67% d. Th.).

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , RT): 9.00 (s, 1H, H-C=N), 8.10-7.85 (m, 2H, Ph- H_o), 7.60-7.35 (m, 3H, Ph- $\text{H}_{\text{p/m}}$), 3.93 (s, 3H, OCH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CDCl_3 , RT): 170.48 (d, H-C=N), 163.74 (s, C=O), 133.36 (d, C_p ; s, C_i), 129.80, 128.47 (d, $\text{C}_{\text{o/m}}$), 53.45 (q, OCH_3) ppm.

IR (CCl_4): 3060, 3030 (w, C-H arom.), 2960, 2910 (w, C-H aliph.), 1725 (s, C=O), 1650 (m, C=N), 1600, 1580 (w, Arom.), 1495, 1450, 1440 (m), 1370, 1315 (w), 1245, 1210 (s), 1175 (m), 1035 (w) cm^{-1} .

MS (70 eV/150°C): 163 (M^+ , 95%), 148 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 18%), 132 ($\text{M}^+ -$

OCH_3 , 100%), 118 (87%), 105 (91%), 104 ($\text{Ph}-\text{CN}^+-\text{H}$, 71%), 91 ($\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{H}_2$, 57%), 89 (37%), 77 (65%), 59 (34%).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_2$ (163.18) Ber. C: 66.25 H: 5.56 N: 8.58

Gef. C: 66.10 H: 5.41 N: 8.37

N-Phenylmethylen-carbaminsäureethylester 59db

Aus 3.55 g (20 mmol) 32d und 2.2 g (20 mmol, 1.95 ml) 61b nach Methode B. Farblose Flüssigkeit, Sdp. $65-66^\circ\text{C}/0.02$ Torr, Ausbeute 2.35 g (66% d. Th.).

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , RT): 9.00 (s, 1H, $\text{H}-\text{C}=\text{N}$), 8.15-7.80 (m, 2H, $\text{Ph}-\text{H}_o$), 7.65-7.25 (m, 3H, $\text{Ph}-\text{H}_{m/p}$), 4.35 (q, 2H, OCH_2 , $J=7.0$ Hz), 1.38 (t, 3H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CDCl_3 , RT): 170.45 (d, $\text{H}-\text{C}=\text{N}$), 163.33 (s, $\text{C}=\text{O}$), 133.53 (s, C_1), 133.38 (d, C_p), 128.89, 128.53 (d, $\text{C}_{o/m}$), 62.70 (t, OCH_2), 13.92 (q, CH_3) ppm.

IR (CCl_4): 3060, 3030 (w, $\text{C}-\text{H}$ aliph.), 2980, 2920, 2905 (w, $\text{C}-\text{H}$ aliph.), 1715 (s, $\text{C}=\text{O}$), 1625 (m, $\text{C}=\text{N}$), 1600, 1575 (w, Arom.), 1490 (w), 1450, 1370 (m), 1245, 1200 (s), 1170 (m), 1100 (w), 1045 (m) cm^{-1} .

MS (70 eV/ 150°C): 177 (M^+ , 6%), 133 (100%), 132 (M^+-OEt , 79%), 119 (15%), 105 (58%), 104 ($\text{Ph}-\text{CN}^+-\text{H}$, 74%), 91 ($\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{H}_2$, 36%), 77 (60%), 51 (31%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (177.20) Ber. C: 67.78 H: 6.26 N: 7.90

Gef. C: 68.12 H: 6.30 N: 7.72

**Darstellung von N-(Carbethoxy)-N-ethyl-N-(diphenylmethyl)-
-ammonium-hexachloroantimonat 64**

Zu einer Lösung von 3.0 g (6.9 mmol) Triethyloxonium-hexachloroantimonat 41a in 30 ml wasserfreiem 1,2-Dichlorethan gibt man bei RT unter Rühren 1.75 g (6.9 mmol) ungelöstes 59ab. Der Reaktionsverlauf wird IR-spektroskopisch verfolgt (kompensierte Lösungsmittelspektren). Nach 24h Rühren bei RT ist die Umsetzung vollständig. Die dunkelrote Reaktionslösung wird im Vakuum von allen leichtflüchtigen Bestandteilen befreit und der Rückstand in Acetonitril aufgenommen. Bei Zugabe von Diethylether bilden sich farblose Nadeln, die sich beim Stehen über Nacht in massive Kristalle umwandeln. Nach Abkühlen auf -20°C werden diese abgefrittet und nochmals aus 5 ml $\text{CH}_3\text{CN}/50$ ml Et_2O umgefällt. Das Produkt wird abgefrittet, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Farbloser, feinkristalliner Feststoff, Schmp. $132-140^{\circ}\text{C}$ (Zers.), Ausbeute 2.0 g (47% d.Th.).

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CD_3CN , RT): 8.10-7.35 (m, 10H, Ph-H), 4.37, 4.30 (q, NCH_2 und OCH_2 , Σ 4H, $J=7.0$ Hz), 1.58, 1.04 (q, je 3H, NCH_2CH_3 und OCH_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CD_3CN , RT): 190.57 (s, $\text{C}=\text{N}$), 152.01 (s, $\text{C}=\text{O}$), 137.81 (d, C_p), 135.57 (s, C_1), 133.11 (d, $\text{C}_{\text{o/m}}$), 132.81 (s, C_1), 132.63, 130.47, 130.35 (d, $\text{C}_{\text{o/m}}$), 129.17 (d, C_p), 69.41 (t, OCH_2), 55.03 (q, NCH_2), 13.86, 13.44 (q, CH_3) ppm.

IR (Nujol): 1785 (s, $\text{C}=\text{O}$), 1590 (m), 1575 (w, Arom.), 1540 (s, $\text{C}=\text{N}$), 1485 (w), 1360 (m-s), 1350, 1335 (s), 1320, 1280 (w), 1215, 1170 (s), 1150 (sh), 1110 (m) cm^{-1} .

FD-MS (CH_3NO_2): 282 (M^+ , 13%), 233 (65%), 231 (19%), 229 (23%), 227 (15%), 182 ($\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}^+\text{H}_2$, 100%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Cl}_6\text{NO}_2\text{Sb}$ (616.83) Ber. C: 35.05 H: 3.27 N: 2.27

Gef. C: 34.77 H: 3.48 N: 2.43

Darstellung von 1,1-Diethoxy-3,3-di-tert.-butyl-2-azaprope- nylium-hexachloroantimonat 65

Zu 4.0 g (9.1 mmol) Triethyloxonium-hexachloroantimonat 41a in 40 ml wasserfreiem 1,2-Dichlorethan gibt man bei RT unter Rühren 1.95 g (9.1 mmol) ungelöstes 59bb und läßt 20h bei RT Rühren. Dann tropft man unter Rühren langsam 40 ml Diethylether zu. Der entstandene farblose Niederschlag wird abgefrittet und aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (1:1) umkristallisiert. Stufenweises Abkühlen auf $+5^\circ\text{C}$ und -20°C vergrößert die Ausbeute. Das Produkt wird abgefrittet, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Große, derbe, farblose Kristalle, Schmp. $128\text{--}130^\circ\text{C}$ (Zers.), Ausbeute 3.6 g (68% d.Th.).

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , RT): 4.58 (q, 4H, OCH_2 , $J=7.0$ Hz), 1.60 (t, CH_3), 1.47 (s, t-Bu-H, $\Sigma 24\text{H}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CD_3CN , RT): 203.67 (t-Bu $_2\text{C}=\text{N}$), 161.74 ($\text{O}_2\text{C}=\text{N}$), 73.11 (OCH_2), 46.72, 29.30 (t-Bu), 14.01 (CH_3) ppm. Bei Abkühlen einer Probe auf -90°C (CH_2Cl_2) ergibt sich keine signifikante Veränderung gegenüber dem RT-Spektrum.

IR (Nujol): 1775 (s, br, strukturiert, $\text{C}=\text{N}=\text{C}$), 1350, 1325 (s), 1245 (m-w), 1210 (w), 1145 (m-w), 1100 (w), 1060 (m), 1040 (m-s), 1020 (m), 1000 (m-s) cm^{-1} .

UV < Tab. 21, Kap. C.7..

FD-MS (CH_3NO_2): 276 ($\text{M}^+ + \text{Cl}$, <1%), 242 (M^+ , 100%).

$C_{14}H_{28}ClNO_2Sb$ (576.86) Ber. C: 29.15 H: 4.89 N: 2.43

Gef. C: 29.29 H: 5.01 N: 2.44

**N-(Carbethoxy)-N-(phenylmetylen)-ammonium-trifluormethyl-
sulfonat 66**

In ein ausgeheiztes, mit Stickstoff befülltes ^{13}C -NMR-Röhrchen (Durchmesser 10 mm, mit aufgesetztem Septum) werden 0.6 g (3.4 mmol) 59db eingewogen. Anschließend wird über eine Kanüle bei $-78^{\circ}C$ trockenes Schwefeldioxid einkondensiert (Füllhöhe ca. 4 cm). Man spritzt nun 0.5 g (3.4 mmol, 0.3 ml) Trifluormethansulfonsäure zu und schüttelt kräftig durch; es entsteht eine tiefgelbe Lösung, die man im Spektrometer auf $-60^{\circ}C$ aufwärmen läßt und die dann sofort vermessen wird.

^1H -NMR (400 MHz, SO_2 , $-60^{\circ}C$): 13.64 (d, 1H, NH, $^3J=16.0$ Hz), 9.54 (d, 1H, H-C=N, $^3J=16.0$ Hz), 8.42 (breit, 2H, Ph-H_o), 8.10 (t, 1H, Ph-H_p, $^3J=7.5$ Hz), 7.78 (t, 2H, Ph-H_m, $^3J=7.5$ Hz), 4.54 (q, 2H, OCH₂, $^3J=7.1$ Hz), 1.39 (t, 3H, CH₃, $^3J=7.1$ Hz) ppm.

^{13}C -NMR (100.4 MHz, SO_2 , $-60^{\circ}C$): 177.19 (d, H-C=N, $^1J_{CH}=180.0$ Hz), 149.70 (s, C=O), 150-130 (breit, C_o), 144.75 (d, C_p, $^1J_{CH}=164.8$ Hz), 131.89 (d, C_m, $^1J_{CH}=166.3$ Hz), 125.36 (s, C_i), 119.89 (q, $^1J_{CF}=317.9$ Hz, CF₃SO₃), 68.78 (t, OCH₂, $^1J_{CH}=151.8$ Hz), 13.83 (q, CH₂CH₃, $^1J_{CH}=127.2$ Hz) ppm.

Diethyliminocarbonat 67a

Darstellung nach Lit. ¹⁶⁴ durch Reduktion von N-Chlor-diethyliminocarbonat.

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, RT): 4.75 (s, breit, 1H, NH), 4.17 (q, OCH₂, 4H, J=7.0 Hz), 1.30 (t, 6H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, RT): 159.53 (C=N), 63.89, 62.49 (OCH₂), 13.83 (CH₃) ppm.

IR (CCl₄): 3340 (w, br, N-H), 2980 (m), 2930, 2900, 2870 (w, C-H aliph.), 1650 (s, C=N), 1470 (w), 1450, 1435 (vw), 1400, 1380 (w), 1365 (m-s), 1350 (w), 1300 (vs), 1165 (w), 1100 (m), 1065 (m-s), 1015 (m) cm⁻¹.

N-Chlor-diethyliminocarbonat

Darstellung nach Lit. ¹⁶³.

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, RT): 4.25, 4.23 (q, 4H, OCH₂, J=7.1 Hz), 1.35 (t, 6H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃): 160.47 (C=N), 65.95, 65.52 (OCH₂), 14.74, 14.23 (CH₃) ppm.

IR (KBr): 2990 (m), 2930, 2910 (w, C-H aliph.), 1610 (s, C=N), 1465 (m), 1450, 1435 (w), 1405 (m), 1370 (m-s), 1335 (m-w), 1305 (s), 1275 (m), 1165, 1145 (w), 1115, 1105 (m), 1075, 1025 (s) cm⁻¹.

Diphenyliminocarbonat 67b

Darstellung nach Lit. ¹⁶⁵.

¹H-NMR (60 MHz, CCl₄, RT): 7.27 (m, 10H, Ph-H), 5.60 (s, breit, 1H, NH) ppm.

¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, RT): 159.32 (s, C=N), 151.74 (s,

C_i), 129.80 (d, C_o), 126.10 (d, C_p), 121.37 (d, C_m) ppm.
IR (CCl_4): 3350 (w, br, N-H), 3050 (w, C-H arom.), 1680 (s, C=N), 1585 (m, Arom.), 1550, 1530 (vw), 1485 (m-s), 1450, 1305 (vw), 1300 (s), 1275 (m-s), 1240, 1225 (w), 1185 (vs), 1150 (m), 1040 (m-s) cm^{-1} .

Darstellung von N-Benzhydryl-diethyliminocarbonat 68

Zu einer Lösung von 4.0 g (34 mmol) 67a in 30 ml absolutem Ethanol trägt man unter Rühren portionsweise 7.5 g (34 mmol) Benzhydrylammonium-chlorid ein und läßt über Nacht bei RT Rühren. Der farblose Niederschlag wird abgesaugt, das Filtrat am Rotationsverdampfer vom Ethanol befreit, der Rückstand fraktioniert destilliert (Sdp. 134-136°C/0.07 Torr). Das Destillat wird in warmem n-Pentan gelöst; bei Abkühlen auf -20°C entstehen farblose Nadelbüschel, die abgesaugt werden. Auf Grund von IR- und ^1H -NMR-Spektren wird der Feststoff als N-Benzhydryl-carbaminsäureethylester identifiziert (Vergleichsspektren aus Lit.¹⁷³). Nach Abdampfen des Pentans erhält man ein farbloses Öl. Ausbeute 3.2 g (33% d.Th.).

^1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$, RT): 7.7-7.0 (m, 10H, Ph-H), 5.85 (s, 1H, CH), 4.28, 3.95 (q, je 2H, OCH_2 , J=7.0 Hz), 1.23, 1.07 (t, 6H, CH_3) ppm.

^{13}C -NMR (25.15 MHz, $CDCl_3$, RT): 150.19 (s, C=N), 146.15 (s, C_i), 127.92, 127.41 (d, $C_{o/m}$), 126.04 (d, C_p), 63.58, 63.19 (t, OCH_2), 61.97 (d, CH), 14.86, 14.20 (q, CH_3) ppm.

IR (CCl_4): 3100, 3070, 3030 (m-w, C-H arom.), 2980 (m), 2940, 2910 (m-w, C-H aliph.), 1670 (vs, C=N), 1600 (w), 1580

(vw, Arom.), 1490 (m), 1480 (m-w), 1450 (m), 1395 (w), 1385, 1370 (m), 1360 (m-w), 1305 (m), 1265 (s, br), 1175, 1165 (w), 1135 (m-w), 1110, 1075 (m-w), 1045 (m-s), 1030 (m) cm^{-1} .

MS (70 eV/150°C): 283 (M^+ , 21%), 254 ($\text{M}^+ - \text{Et}$, 94%), 226 (26%), 206 ($\text{M}^+ - \text{Ph}$, 40%), 182 ($\text{Ph}_2\text{C}=\dot{\text{N}}\text{H}_2$, 71%), 167 ($\text{Ph}_2\dot{\text{C}}\text{H}$, 100%), 165 (67%), 152 (30%), 132 (32%), 104 (63%), 77 (41%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ (283.37) Ber. C: 76.30 H: 7.47 N: 4.94

Gef. C: 76.30 H: 7.32 N: 5.22

Darstellung der N-Methoxymethyl-iminocarbonate 70

N-(Methoxy-phenylmethyl)-iminokohlensäure-diethylester 70aa

Zu einer Lösung von 2.95 (25 mmol) Diethyliminocarbonat 67a und 3.05 g (25 mmol, 3.35 ml) 2,4,6-Trimethylpyridin 62 in 30 ml wasserfreiem CCl_4 tropft man bei 0°C unter Rühren 3.9 g (25 mmol) (Phenyl-chlormethyl)-methylether 38a, gelöst in 15 ml CCl_4 . Nach beendeter Zugabe läßt man auf RT aufwärmen und rührt noch 5h bei dieser Temperatur. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit CCl_4 nachgewaschen und die vereinigten Filtrate am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende, gelbe Öl wird Kurzwegdestilliert. Farblose Flüssigkeit, Sdp. $77\text{--}86^\circ\text{C}$ (Badtemp.)/0.05 Torr, Ausbeute 3.5 g (59% d.Th.).

Das Produkt enthält geringe Mengen an Verunreinigung, die auch durch mehrmaliges Destillieren nicht beseitigt werden können; Destillation über eine 10 cm-Vigreux-Kolonne führt zu einer Verschlechterung der Produktreinheit. Vermutlich reagiert 70aa bei thermischer Belastung unter Zersetzung oder Umlagerung.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , RT): 7.45 (d, 2H, Ph-H_o , $^3J=6.1$ Hz), 7.31 (t, 2H, Ph-H_m , $^3J=6.1$ Hz), 7.24 (t, 1H, Ph-H_p , $^3J=6.1$ Hz), 5.63 (s, 1H, CH), 4.27, 4.24 (dq, 2H, OCH_2 diaster., $^1J=10.6$ Hz, $^3J=7.0$ Hz), 4.08, 4.03 (dq, 2H, OCH_2 diaster., $^1J=10.4$ Hz, $^3J=7.0$ Hz), 3.32 (s, 3H, OCH_3), 1.28, 1.20 (t, je 3H, CH_2CH_3 , $^3J=7.0$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CDCl_3 , RT): 151.56 (s, C=N), 142.30 (s, C_i), 127.92, 126.86 (d, $\text{C}_{o/m}$), 127.59 (d, C_p), 89.03 (d,

CH), 64.10, 63.55 (t, OCH_2), 54.27 (s, OCH_3), 14.83, 14.17 (q, CH_2CH_3) ppm.

IR (CCl_4): 3090, 3040 (C-H arom.), 2990 (m), 2940, 2910 (m-w), 2870, 2830 (w, C-H aliph.), 1675 (vs, C=N), 1490, 1480 (w), 1450 (m-w), 1400 (w), 1385 (m-w), 1370 (m), 1360 (m-w), 1335 (w), 1300 (m), 1265 (s, br), 1190 (w), 1110 (m), 1090 (s), 1075 (m), 1040 (s) cm^{-1} .

MS (70 eV/150°C): 237 (M^+ , 21%), 236 (M^+-1 , 51%), 206 ($\text{M}^+-\text{CH}_3\text{O}$, 76%), 178 (27%), 160 (M^+-Ph , 40%), 144 (25%), 135 (64%), 133 (82%), 121 ($\text{Ph}(\text{CH}_3\text{O})\dot{\text{C}}\text{H}$, 100%), 104-108 (45-72%), 91 ($\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{H}_2$, 55%), 79 (42%), 77 (79%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ (237.30) Ber. C: 65.80 H: 8.07 N: 5.90

Gef. C: 65.38 H: 7.97 N: 6.03

N-(Methoxy-phenylmethyl)-iminokohlensäure-diphenylester 70ba

Aus 5.05 g (25 mmol) Diphenyliminocarbonat 67b und 3.9 g (25 mmol) 38a. Darstellung analog zu 70aa; 15h Rühren bei RT. Farbloses Öl, Sdp. 133°C (Badtemp.)/0.01 Torr, 5.9 g (71% d.Th.).

Zur schnelleren Destillation kann die Badtemperatur auf 160°C gesteigert werden, ohne dass die Reinheit des Produkts abnimmt. Ist Edukt 67b noch Phenol-haltig, so sinken Ausbeute und Reinheit des Produkts drastisch ab; aus dem Destillationsrückstand lassen sich dann kleine Mengen an 73 isolieren (z.B. bei einem 37 mmol-Ansatz erhält man ca. 0.9 g gereinigtes 73).

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4 , RT): 7.60-6.80 (m, 15H, Ph-H), 5.88 (s, 1H, CH), 3.27 (s, 3H, OCH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CDCl_3 , RT): 152.49 (s, C=N), 148.19 (s, $\text{C}_i\text{-PhO}$), 140.89 (s, C_i), 129.11, 129.29 (d, $\text{C}_m\text{-PhO}$), 128.04 (d, s, $\text{C}_{o/m/p}$), 126.83 (d, $\text{C}_{o/m}$), 125.13 (d, $\text{C}_p\text{-PhO}$), 120.74, 119.97 (d, $\text{C}_o\text{-PhO}$), 89.19 (d, CH), 54.33 (q, OCH_3) ppm.

IR (CCl_4): 3070, 3050 (m-w, C-H arom.), 3000, 2950, 2910, 2830 (w, C-H aliph.), 1700 (s, C=N), 1595 (s, Arom.), 1490 (s), 1470 (m-w), 1460 (m), 1445 (w), 1370, 1345, 1335 (m-w), 1310, 1295 (m), 1245, 1195 (s), 1170 (m), 1095 (m-s), 1075, 1030, 945 (m) cm^{-1} .

MS (70 eV/60°C): 333 (M^+ , 20%), 332 (M^+-1 , 25%), 302 ($\text{M}^+-\text{CH}_3\text{O}$, 100%), 256 (M^+-Ph , 17%), 240 (M^+-PhO , 16%), 181 ($\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH}_2^+$, 39%), 162 (26%), 132 (16%), 121 ($\text{Ph}(\text{CH}_3\text{O})\text{CH}^+$, 75%), 93 (18%), 77 (25%).

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ (333.39) Ber. C: 75.66 H: 5.74 N: 4.20

Gef. C: 75.58 H: 5.86 N: 3.91

N-Methoxymethyl-iminokohlensäure-diphenylester 70bb

Aus 8.05 g (40 mmol) 67b und 3.25 g (40 mmol, 2.95 ml) Chlormethyl-methylether 38b. Darstellung analog zu 70aa; 15h Rühren bei RT, anschließend 2.5h Erhitzen zum Rückfluß. Nach Kugelrohr-destillation erhält man das Produkt als farblose Flüssigkeit, Sdp. 88-98°C (Badtemp.)/0.05 Torr, 5.15 g (50% d.Th.).

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , RT): 7.12 (m, 10H, Ph-H), 4.80 (s, 2H, CH_2), 3.27 (s, 3H, OCH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CDCl_3 , RT): 152.25 (s, C=N), 147.28 (s, C_i), 129.20 (d, C_m), 125.13 (d, C_p), 120.70, 119.94 (d, C_o), 79.75 (t, CH_2), 55.66 (q, OCH_3) ppm.

IR (CCl_4): 3070, 3020 (vw, C-H arom.), 2990-2820 (vw, C-H aliph.), 1705 (s, C=N), 1590 (m, Arom.), 1485 (s), 1385 (m-w), 1295 (w), 1240 (s), 1210 (m), 1195 (s), 1165 (m-w), 1130 (m), 1090, 1070 (w), 1025 (m-w) cm^{-1} .

MS (70 eV/150°C): 257 (M^+ , <1%), 226 (8%), 138 ($\text{PhOCH}_2\text{OCH}_3^+$, 100%), 109 (53%), 94 (PhOH^+ , 27%), 77 (54%), 45 ($\text{CH}_3\text{OCH}_2^+$, 66%).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (257.29) Ber. C: 70.02 H: 5.88 N: 5.44

Gef. C: 69.71 H: 6.08 N: 5.61

Darstellung von 1,1-Diethoxy-3-phenyl-2-azapropenylium-hexachloroantimonat 7laa

Zu einer Lösung von 3.0 g (10 mmol, 1.3 ml) SbCl_5 in 20 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 tropft man unter Rühren bei -78°C (Reaktionsgefäß: Frittenkolben) 1.4 g (10 mmol, 1.15 ml) Benzoylchlorid, gelöst in 10 ml CH_2Cl_2 . Zu der farblosen Suspension tropft man anschließend eine Lösung von 2.4 g (10 mmol) 70aa in 10 ml CH_2Cl_2 . Nach beendeter Zugabe rührt man noch 3h bei -78°C , läßt dann auf RT aufwärmen und tropft wasserfreies n-Pentan (insgesamt 120 ml) zu. Nach Zugabe von ca. 35 ml n-Pentan beginnen sich Öltröpfchen abzuscheiden. Bei Animpfen entsteht ein pülvriger Niederschlag, der abgefrittet, mit 3x10 ml n-Pentan und 10 ml CCl_4 gewaschen wird. Man nimmt den Feststoff in 20 ml CH_2Cl_2 auf, filtriert und gibt bei RT unter Rühren CCl_4 bis zur beständigen Trübung zu; die Kristallisation wird durch Zugabe eines Impfkristalls eingeleitet. Nachdem die Fällung beendet ist, wird der Niederschlag abgefrittet, mit CCl_4 gewaschen und im Hochvakuum

getrocknet. Hellgelbes, extrem feuchtigkeitsempfindliches Pulver, Zers. ab 80°C, Ausbeute 3.5 g (65% d.Th.).

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CD_3NO_2 , RT): 9.54 (s, 1H, H-CN), 8.4-7.4 (m, 5H, Ph-H), 5.09 (q, 4H, OCH_2 , $J=7.3$ Hz), 1.68 (t, 6H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.4 MHz, CD_2Cl_2 , -5°C): 183.30 (d, H-CN, $^1J_{\text{CH}}=169.4$ Hz), 171.05 (s, NCO_2), 140.45 (d, C_p , $^1J_{\text{CH}}=161.8$ Hz), 135.06 (d, $\text{C}_{o/m}$, $^1J_{\text{CH}}=164.8$ Hz), 132.59 (s, C_i), 130.57 (d, $\text{C}_{o/m}$, $^1J_{\text{CH}}=163.9$ Hz), 75.94 (t, OCH_2 , $^1J_{\text{CH}}=155.7$ Hz), 14.33 (q, CH_3 , $^1J_{\text{CH}}=129.3$ Hz) ppm.

(-196°C): 183.59 (HCN), 170.75 (NCO_2), 140.33 (C_p), 139.71 (breit, $\text{C}_{o/m}$), 132.15 (C_i), 130.42 (verbreitert, $\text{C}_{o/m}$), 76.46, 74.41 (OCH_2), 14.60, 14.09 (CH_3) ppm.

IR (Nujol): 1610 (s, strukturiert, CNC), 1590, 1570, 1525 (s, Arom.), 1495, 1335, 1305 (s), 1245 (w), 1220, 1165 (s), 1145, 1095 (w), 1050 (m-w), 1000 (m) cm^{-1} .

(CH_2Cl_2): 3000 (vw, C-H aliph.), 1600, 1575, 1540, 1505, 1485, 1460, 1445 (s), 1395 (m), 1345 (s), 1320 (m-s), 1230 (s), 1175 (m), 1100, 1040 (w) cm^{-1} .

FD-MS (CH_3NO_2): 206 (M^+ , 100%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_6\text{NO}_2\text{Sb}$ (540.73) Ber. C: 26.65 H: 2.98 N: 2.59

Gef. C: 26.31 H: 3.04 N: 2.56

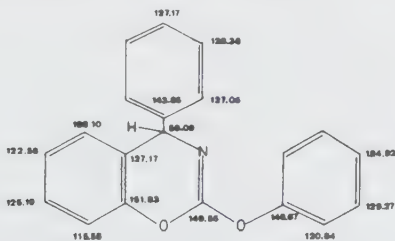
2-Phenoxy-4-phenyl-4H-1,3-benzoxazin 73

Zu 3.9 g (13 mmol, 1.7 ml) SbCl_5 in 25 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 (Reaktionsgefäß: Frittenkolben) tropft man bei -78°C unter Rühren nacheinander 1.85 g (13.2 mmol, 1.55 ml) Benzoylchlorid (in 10 ml CH_2Cl_2) und 4.35 g (13 mmol) 70ba (in

15 ml CH_2Cl_2). Man läßt 2h bei -78°C und 1h bei RT Rühren und engt dann im Vakuum auf ca. die Hälfte des Lösungsmittelvolumens ein. Unter starkem Rühren werden nun 80 ml CCl_4 zugetropft. Der entstandene gelb-rote Niederschlag (Ausbeute 7.7 g) wird abgefrittet, in 50 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und bei 0°C mit 2.5 g (25 mmol, 3.5 ml) Triethylamin versetzt. Nach 15 min. Rühren bei RT werden im Wasserstrahlvakuum alle leichtflüchtigen Bestandteile entfernt und der entstandene schwarze, teerige Rückstand mit 3x50 ml siedendem Toluol extrahiert (Abfiltrieren über Papierfilter + Glaswolle). Das Toluol wird am Rotationsverdampfer entfernt und der hellbraune, feste Rückstand wird aus n-Hexan/Benzol umkristallisiert. Das Produkt fällt als farbloser, kristalliner Feststoff an, der abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet wird. Schmp. $136-138^\circ\text{C}$, Ausbeute 2.0 g (51% d.Th.).

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , RT): 7.4-6.85 (m, 14H, Ar-H; charakt. Peak bei 7.25), 5.65 (s, 1H, CH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CDCl_3 , RT): 151.83 (s), 149.55 (s), 148.67 (s), 143.85 (s), 129.17 (d), 128.38 (d), 128.10 (d), 127.17 (d), 127.05 (d), 125.19 (d), 124.92 (d), 122.58 (s), 120.94 (d), 115.58 (d), 59.09 (d) ppm.



Zuordnungsvorschlag für die $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale von 73.

IR (Nujol): 1700 (s, C=N), 1595 (m-w, Arom.), 1490 (m-s), 1340 (w), 1325, 1290, 1280 (m), 1240 (m-s), 1225 (s), 1205 (m), 1190 (m-s), 1180 (m), 1160, 1115 (w), 1095 (m-w), 1065, 1020, 1000 (w) cm^{-1} .

MS (70 eV/55 $^{\circ}$ C): 301 (M^{+} , 17%), 224 (M^{+} -Ph, 23%), 182 (99%), 181 ($\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH}^{1+}$, 100%), 153 (11%), 78 (23%), 77 (22%), 58 (36%), 45 (36%), 44 (CO_2 , 35%), 32 (27%), 28 (23%).

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (301.33) Ber. C: 79.71 H: 5.02 N: 4.65

Gef. C: 79.85 H: 5.01 N: 4.82

(Ethoxy-methoxymethylenamino)-N-triphenylphosphino-hexa-
chloroantimonat 75a

Aus 6.6 g (15 mmol) 41a und 5.1 g (15 mmol) N-Carbmethoxy-triphenylphosphonimin 74a (Darstellung nach Lit. ⁶⁴). Aufarbeitung und Reinigung analog zu 74b (s. unten). Farblose Kristalle Schmp. 128-130 $^{\circ}$ C, Ausbeute 9.9 g (94% d.Th.).

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , RT): 7.78, 7.65 (m, 15H, Ph-H), 4.53 (q, 2H, OCH_2 , $\text{J}=7.0$ Hz), 4.17 (s, 3H, OCH_3), 1.22 (t, 3H, CH_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CDCl_3 , RT): 160.74 (C=N), 134.61 (d, C_p , $^4\text{J}_{\text{CP}}=2.3$ Hz), 133.78 (d, C_o , $^2\text{J}_{\text{CP}}=11.4$ Hz), 129.88 (d, C_m , $^3\text{J}_{\text{CP}}=13.0$ Hz), 122.05 (d, C_i , $^1\text{J}_{\text{CP}}=103.8$ Hz), 69.47 (OCH_2), 59.30 (OCH_3), 13.83 (CH_2CH_3) ppm.

Die Zuordnung der Ph-C-Signale in 75a, b erfolgte in Anlehnung an Lit. ¹⁷².

$^{31}\text{P-NMR}$ (40 MHz, CDCl_3 , RT): 26.50 ppm.

IR (Nujol): 1590 (s), 1575 (sh, Arom.+C=N?), 1565 (m), 1475 (m-s), 1385 (m), 1305 (s), 1270 (s), 1180, 1155 (w), 1100

(m-s), 1090, 1000 (m) cm^{-1} .

FD-MS (CH_3NO_2): 399 ($\text{M}^+ + \text{Cl}$, 4%), 364 (M^+ , 100%).

$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{Cl}_6\text{NO}_2\text{PSb}$ (552.74) Ber. C: 37.81 H: 3.32 N: 2.00

Gef. C: 37.99 H: 3.28 N: 2.25

(Diethoxymethylenamino)-N-triphenylphosphino-hexachloroantimonat 75b

Zu einer Lösung von 6.65 g (15.2 mmol) Triethyloxonium-hexachloroantimonat 41a in 60 ml wasserfreiem 1,2-Dichlorethan gibt man 5.3 g (15.2 mmol) N-Carbethoxy-triphenylphosphonimin 74a (ungelöst; Darstellung nach Lit. ⁶⁴) und läßt 15h bei RT Rühren. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt ein gelbes Öl zurück, das beim Waschen mit Diethylether erstarrt. Der Feststoff wird in 15 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 aufgenommen, unter Rühren bei RT bis zur beständigen Trübung mit Diethylether versetzt und angeimpft. Stufenweises Abkühlen auf $+5^\circ\text{C}$ und -20°C liefert das Produkt als massive, klare, gelbstichige Kristalle, die abgefrittet, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Schmp. $125\text{--}127^\circ\text{C}$, Ausbeute 9.85 g (91% d.Th.).

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , RT): 7.78, 7.67 (m, 15H, Ph-H), 4.60 (q, 4H, OCH_2 , $J=7.0$ Hz), 1.27 (t, 6H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CDCl_3 , RT): 160.38 (s, C=N), 134.62 (dd, C_p , $^4J_{\text{CP}}=2.3$ Hz), 132.79 (dd, C_o , $^2J_{\text{CP}}=11.4$ Hz), 129.90 (dd, C_m , $^3J_{\text{CP}}=13.7$ Hz), 122.62 (d, C_i , $^1J_{\text{CP}}=103.8$ Hz), 69.35 (t, OCH_2), 13.86 (q, CH_3) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (40 MHz, CDCl_3 , RT): 26.42 ppm.

IR (Nujol): 1605 (s, Arom.+C=N?), 1570 (m, Arom.), 1440 (s),

1425, 1355 (m), 1315 (s), 1190, 1165, 1155 (w), 1120 (m), 1105, 1020, 1000 (m-w), 1085, 1050, 1020 (w), 1000 (m) cm^{-1} .

FD-MS (CH_3NO_2): 413 ($\text{M}^+ + \text{Cl}$, 5%), 378 (M^+ , 100%).

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{Cl}_6\text{NO}_2\text{PSb}$ (712.90) Ber. C: 38.75 H: 3.53 N: 1.96

Gef. C: 38.82 H: 3.53 N: 2.06

E.9. Synthese der 1,1,3-Trialkoxy-2-azapropenyliumsalze 79 und deren Vorstufen 76,78

E.9.1. Synthese der N-Carboxy-imidsäure-alkylester 76

Darstellung der Derivate 76a-f nach Methode A:

Die Herstellung geschieht in enger Anlehnung an Lit. ¹¹¹.

Zu einer Mischung von 50 mmol Imidsäure-alkylester 39 und 8.1 g (67 mmol, 8.8 ml) 2,4,6-Trimethylpyridin 62 in 100 ml wasserfreiem n-Hexan tropft man bei 0°C unter Rühren 75 mmol des entsprechenden Chlorameisensäureesters 61, gelöst in 50 ml n-Hexan. Nach beendeter Zugabe erhitzt man 20-24h zum Rückfluß, saugt den entstandenen Niederschlag ab und wäscht mit warmen n-Hexan nach. Die vereinigten Filtrate werden am Rotationsverdampfer von allen leichtflüchtigen Bestandteilen befreit, der Rückstand fraktioniert destilliert.

Darstellung der Derivate 76d,f nach Methode B:

Die Darstellung erfolgt analog zu Methode A, mit dem Unterschied, daß die Edukte äquimolar (50 mmol) eingesetzt werden. Die Rohprodukte werden umkristallisiert.

Darstellung der Derivate 76b,f-h,i nach Methode C:

Zu einer Suspension von 50 mmol Imidsäure-alkylester-hydrochlorid 40 in 100 ml wasserfreiem n-Hexan tropft man nacheinander bei 0°C unter starkem Rühren erst 12.1 g (100 mmol, 13.2 ml) reines 2,4,6-Trimethylpyridin 62, dann 50 mmol des entsprechenden Chlorameisensäureesters 61, gelöst in 50 ml n-Hexan. Nach beendeter Zugabe weiter wie in Methode A.

N-Carbethoxy-benzimidazole-methylester 76a

Aus 6.75 g 39fa und 8.15 g (7.2 ml) 61b nach Methode A. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 82-85°C/0.05 Torr, Ausbeute 6.85 g (66% d.Th.) (Sdp. 155°C/14 Torr ¹¹³).

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, RT): 7.90-7.25 (m, 5H, Ph-H), 4.16 (q, 2H, OCH₂, J=7.1 Hz), 3.90 (s, 3H, OCH₃), 1.18 (t, 3H, CH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, RT): 163.04, 160.83 (s, C=O, C=N), 131.62 (d, C_p), 131.08 (s, C_i), 128.44, 127.86 (d, C_{o/m}), 62.31 (t, OCH₂), 54.91 (q, OCH₃), 14.17 (q, CH₂CH₃) ppm.

IR (CCl₄): 3070, 3030 (vw, C-H arom.), 2990, 2950 (w), 2910, 2850 (vw, C-H aliph.), 1715 (s, C=O), 1675 (s, C=N), 1600 (w, Arom.), 1495, 1460 (w), 1450 (m-w), 1440 (m), 1365 (w), 1325, 1310 (m), 1285 (m-s), 1265, 1185, 1125 (s), 1050 (m), 1030 (m-w) cm⁻¹.

MS (70 eV/150°C): 207 (M⁺, 21%), 206 (28%), 163 (31%), 162 (M⁺-EtO, 100%), 134 (M⁺-EtCO₂, 55%), 118 (17%), 105 (57%), 104 (Ph-CN⁺-H, 59%), 91 (20%), 77 (48%), 70 (24%).

$C_{11}H_{13}NO_3$ (207.29) Ber. C: 63.76 H: 6.32 N: 6.76

Gef. C: 63.93 H: 6.17 N: 6.87

N-Carbomethoxy-benzimidazole-ethyl ester 76b

Aus 7.45 g 39fb und 7.1 g (5.8 ml) 61a nach Methode A,
Ausbeute 8.9 g (86% d.Th.).

Aus 9.3 g 40fb und 4.75 g (3.85 ml) 61a nach Methode C,
Ausbeute 7.45 g (72% d.Th.). Farblose Flüssigkeit, Sdp. 95-
96°C/0.1 Torr (Sdp. 92°C/0.03 Torr, Ausbeute 86%¹¹¹).

^{13}C -NMR (25.15 MHz, $CDCl_3$, RT): 162.50, 161.32 (s, C=O, C=N), 131.59 (d, C_p), 131.35 (s, C_i), 128.50, 127.80 (d, $C_{o/m}$), 63.83 (t, OCH_2), 53.18 (q, OCH_3), 13.92 (q, CH_2CH_3) ppm.

Weitere spektroskopische Daten in Lit.¹¹¹.

N-Carbomethoxy-benzimidazole-ethyl ester 76c

Aus 7.45 g 39fb und 8.15 g (7.2 ml) 61b nach Methode A.
Farblose Flüssigkeit, Sdp. 85-89°C/0.05 Torr, Ausbeute 10.4 g (94% d.Th.).

^1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$, RT): 8.70-7.20 (m, 5H, Ph-H), 4.34, 4.15 (q, 4H, OCH_2 , J=7.0 Hz), 1.40, 1.19 (t, je 3H, CH_3) ppm.

^{13}C -NMR (25.15 MHz, $CDCl_3$, RT): 162.50, 160.83 (C=O, C=N), 131.50 ($C_{i/p}$), 128.41, 127.86 ($C_{o/m}$), 63.77, 62.16 (OCH_2), 14.17, 13.95 (CH_3) ppm.

IR (CCl_4): 3060 (vw, C-H arom.), 2990 (m), 2955, 2935, 2900 (w), 2870 (vw, C-H aliph.), 1720 (s, C=O), 1670 (s, C=N), 1600 (w), 1580 (vw, Arom.), 1495, 1480, 1465 (w), 1450 (m),

1395 (w), 1370, 1330 (m), 1310, 1285 (m-s), 1255 (s), 1180 (m), 1125 (s), 1075 (w), 1050 (m-s), 1030 (m) cm^{-1} .

MS (70 eV/150°C): 221 (M^+ , 26%), 193 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$, 34%), 176 ($\text{M}^+ - \text{EtO}$, 84%), 148 ($\text{M}^+ - \text{EtCO}_2$, 100%), 133 (36%), 121 (21%), 105 (89%), 104 ($\text{Ph-CN}^+ - \text{H}$, 93%), 77 (74%), 70 (56%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (221.26) Ber. C: 65.14 H: 6.83 N: 6.33

Gef. C: 65.32 H: 6.67 N: 6.42

N-Carbphenoxy-benzimidssäure-ethylester 76d

Aus 7.45 g 39fb und 11.75 g 61c nach Methode A; das Rohprodukt kann erst nach vorheriger Kurzwegdestillation (Sdp. 145-165°C (Badtemp.)/0.2 Torr) kristallisiert werden. Ausbeute 7.7 g (57% d.Th.).

Aus 7.45 g 39fb und 7.85 g 61c nach Methode B; das Rohprodukt kann sofort kristallisiert werden. Farblose Kristalle, Schmp. 60°C (Petrolether), Ausbeute 10.1 g (75% d.Th.).

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4 , RT): 7.95-6.85 (m, 10H, Ph-H), 4.38 (q, 2H, OCH_2 , $J=7.1$ Hz), 1.42 (t, 3H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CDCl_3 , -58°C): 164.26, 159.56 (C=O, C=N), 150.31 ($\text{C}_i - \text{PhO}$), 132.14 (C_i), 130.69 (C_p), 129.41 ($\text{C}_m - \text{PhO}$), 128.65, 127.77 ($\text{C}_{o/m}$), 125.98 ($\text{C}_p - \text{PhO}$), 121.25 ($\text{C}_o - \text{PhO}$), 64.55 (OCH_2), 13.95 (CH_3) ppm.

IR (CCl_4): 3060 (vw, C-H arom.), 2980 (vw, C-H aliph.), 1745 (s, C=O), 1660 (m-s, C=N), 1590 (w), 1575 (vw, Arom.), 1490 (m), 1475, 1450 (w), 1395 (vw), 1370, 1320 (w), 1305, 1285, 1245 (m), 1195 (s), 1160 (m-s), 1115 (vs), 1070, 1025 (w) cm^{-1} .

MS (70 eV/35°C): 269 (M^+ , <1%), 176 ($\text{M}^+ - \text{PhO}$, 100%), 148 ($\text{M}^+ -$

PhCO_2 , 100%), 105 ($\text{PhHC}=\text{NH}^{\dagger\dagger}$, 45%), 94 ($\text{PhOH}^{\dagger\dagger}$, 25%), 77 (37%), 70 (48%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (269.30) Ber. C: 71.36 H: 5.61 N: 5.20

Gef. C: 71.26 H: 5.71 N: 5.22

N-Carbomethoxy-benzimidzsäure-iso-propylester 76e

Aus 8.2 g 39fc und 7.1 g (5.8 ml) 61a nach Methode A.

Farblose Flüssigkeit, Sdp. $75^\circ\text{C}/0.1$ Torr, Ausbeute 8.75 g (79% d.Th.).

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , RT): 7.80-7.30 (m, 5H, Ph-H), 5.24 (sept, 1H, OCH, $J=6.3$ Hz), 3.68 (s, 3H, OCH_3), 1.37 (d, 6H, i-Pr- CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CDCl_3 , RT): 161.87, 161.20 (s, C=O, C=N), 131.41 (s, C_i), 131.23 (d, C_p), 128.20, 127.47 (d, $\text{C}_{o/m}$), 70.74 (d, OCH), 52.93 (q, OCH_3), 21.23 (q, i-Pr- CH_3) ppm.

IR (CCl_4): 3060 (vw, C-H arom.), 2980 (w), 2950 (vw, C-H aliph.), 1715 (s, C=O), 1660 (s, C=N), 1600 (vw, Arom.), 1490, 1465 (vw), 1450, 1435, 1370, 1355, 1320 (w), 1305, 1285 (m), 1250 (s), 1190, 1170, 1145 (w), 1130, 1105 (s), 1075 (vw), 1050 (m-w), 1030 (w) cm^{-1} .

MS (70 eV/ 150°C): 221 (M^+ , 8%), 180 (9%), 179 ($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6$, 23%), 163 ($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, 78%), 148 (73%), 118 (22%), 105 (100%), 104 (Ph- $\text{CN}^+\text{-H}$, 98%), 91 (5%), 77 (76%), 70 (44%), 59 (33%), 51 (35%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (221.25) Ber. C: 65.14 H: 6.83 N: 6.33

Gef. C: 65.26 H: 6.34 N: 6.05

N-Carbphenoxy-benzimidazole-iso-propylester 76f

Aus 8.2 g 39fc und 11.75 g 61c nach Methode A; das Rohprodukt kann erst nach vorheriger Kurzwegdestillation (Sdp. 140-160°C (Badtemp.)/0.03 Torr) kristallisiert werden. Ausbeute 12.45 g (88% d.Th.).

Aus 8.2 g 39fc und 7.85 g 61c nach Methode B; das Rohprodukt kann sofort kristallisiert werden. Ausbeute 12.2 g (86% d.Th.)

Aus 10.0 g 40fc und 7.85 g 61c nach Methode C; das Rohprodukt kann sofort kristallisiert werden. Ausbeute 11.05 g (78% d.Th.), farblose Nadeln, Schmp. 80°C (n-Hexan).

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, RT): 8.00-6.85 (m, 10H, Ph-H), 5.28 (sept, 1H, OCH, J=6.0 Hz), 1.40 (d, 6H, i-Pr-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, RT): 163.04, 158.99 (s, C=O, C=N), 151.07 (s, C_i-PhO), 131.78 (d, C_p), 131.66 (s, C_i), 129.26 (d, C_m-PhO), 128.53, 127.89 (d, C_{o/m}), 125.62 (d, C_p-PhO), 121.34 (d, C_o-PhO), 71.56 (d, OCH), 21.48 (q, i-Pr-CH₃) ppm.

IR (CCl₄): 3070 (w, C-H arom.), 2990 (m-w), 2945 (w), 2880 (vw, C-H aliph.), 1740 (vs, C=O), 1665, 1655 (s, C=N), 1595 (m-w, Arom.), 1495 (s), 1455, 1375 (w), 1360 (m), 1350, 1325 (w), 1310, 1295 (m), 1240 (w), 1200 (m-s), 1185, 1165 (m), 1125, 1110 (s), 1035 cm⁻¹.

MS (70 eV/55°C): 283 (M⁺, 0%), 214 (19%), 190 (M⁺-PhO, 43%), 170 (6%), 148 (100%), 141 (12%), 105 (28%), 94 (PhOH¹⁺, 76%), 77 (80%).

C₁₇H₁₇NO₃ (283.33) Ber. C: 72.07 H: 6.05 N: 4.94

Gef. C: 72.09 H: 5.82 N: 4.81

N-Carbethoxy-2,2-dimethylpropionimidsäure-ethylester 76g

Aus 8.3 g 40db und 5.45 g (4.8 ml) 61b nach Methode C. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 93-97°C/14 Torr, Ausbeute 2.1 g (21% d.Th.). Das Produkt enthält auch nach zweimaliger, langsamer Destillation über eine verspiegelte 10 cm-Vigreux-Kolonne noch kleine Mengen an Verunreinigung (nach GC 93.7%ig).

¹H-NMR (60 MHz, CCl₄, RT): 4.09, 4.06 (q, 4H, OCH₂, J=7.0 Hz), 1.33 (t, CH₂CH₃), 1.30 (s, t-Bu-H, Σ15H) ppm.

¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, RT): 167.94, 159.96 (C=O, C=N), 62.88, 61.91 (OCH₂), 40.41, 27.64 (t-Bu), 14.32, 13.83 (CH₂CH₃) ppm.

IR (CCl₄): 2960 (m), 2910, 2880, 2850 (vw, C-H aliph.), 1705 (s, C=O), 1675 (m-s, C=N), 1550, 1535 (vw), 1480, 1460, 1440, 1395, 1385, 1360, 1300 (w), 1250 (m-s), 1165 (s), 1100, 1090 (vw), 1050 (m), 1035 (w) cm⁻¹.

MS (70 eV/150°C): 201 (M⁺, 2%), 172 (M⁺-Et, 98%), 156 (M⁺-EtO, 49%), 144 (4%), 84 (t-Bu-CN⁺-H, 100%), 57 (t-Bu⁺, 81%).

C₁₀H₁₉NO₃ (201.27) Ber. C: 59.68 H: 9.52 N: 6.96

Gef. C: 58.97 H: 9.20 N: 6.71

N-Carbphenoxy-2,2-dimethylpropionimidsäure-ethylester 76h

Aus 8.3 g 40db und 7.85 g 61c nach Methode C. Das Rohprodukt wird Kurzweg-destilliert (Sdp. 97-102°C/0.7 Torr), das Destillat aus Petrolether umkristallisiert. Farblose Nadeln, Schmp. 42-43°C (Petrolether), Ausbeute 10.35 g (83% d.Th.).

¹H-NMR (60 MHz, CCl₄, RT): 7.60-7.00 (m, 5H, Ph-H), 4.20 (q, 2H, OCH₂, J=7.1 Hz), 1.33 (s, t-Bu-H), 1.31 (q, CH₂CH₃,

$\Sigma 12\text{H}$) ppm.

^{13}C -NMR (25.15 MHz, CDCl_3 , RT): 168.81, 157.68 (C=O, C=N), 151.13 (C_1), 129.32 (C_m), 125.56 (C_p), 121.43 (C_o), 63.40 (OCH_2), 40.62, 27.64 (t-Bu), 13.77 (CH_2CH_3) ppm.

IR (CCl_4): 2970 (w), 2930, 2900, 2870 (vw, C-H aliph.), 1725 (s, C=O), 1675 (m-s, C=N), 1585 (w, Arom.), 1490 (m), 1480 (w), 1460, 1400, 1385, 1370, 1360 (vw), 1290 (w, br), 1245 (m-w), 1195 (m), 1155 (vs), 1105 (w) cm^{-1} .

MS (70 eV/20 $^\circ\text{C}$): 249 (M^+ , <1%), 156 (M^+ -PhO, 100%), 128 (M^+ -PhCO $_2$), 87 (t-Bu-CN $^+$ -H, 64%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ (249.31) Ber. C: 67.45 H: 7.68 N: 5.62

Gef. C: 67.37 H: 7.53 N: 5.55

N-Carbethoxy-iso-butyrimidsäure-methylester 76i

Darstellung nach Methode D.

Methode D: Zu einer Suspension von 10.2 g (74 mmol) 40ca in 100 ml wasserfreiem CCl_4 tropft man bei RT unter starkem Rühren 31.0 g (148 mmol) Dicyclohexylethylamin 77 (Darstellung nach Lit. ¹⁵⁹). Nach 0.5h Rühren bei RT kühlt man das Reaktionsgemisch auf -15 $^\circ\text{C}$ (Eis/Kochsalz) ab, und tropft eine Lösung von 8.0 g (74 mmol, 6.95 ml) 61b in 50 ml CCl_4 zu und läßt nach abgeschlossener Zugabe noch 20h bei RT Rühren. Der entstandene, schleimige Niederschlag wird abgesaugt (Seesand, D4-Fritte) und mit CCl_4 farblos gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden am Rotationsverdampfer vom CCl_4 befreit, der Rückstand über eine verspiegelte 10 cm-Vigreux-Kolonnen destilliert. Während der Destillation verfestigt sich das Destillationsgut (es enthält noch große

Mengen an $77\times\text{HCl}$); um das Produkt aus dem Kristallkuchen zu befreien muß die Badtemperatur auf $120\text{--}140^{\circ}\text{C}$ gesteigert werden. Das Produkt wird nach nochmaliger Destillation als farblose Flüssigkeit erhalten. Sdp. $77\text{--}80^{\circ}\text{C}/14$ Torr, Ausbeute 6.65 g (52% d.Th., Reinheit nach GC 98.4%ig).

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4 , RT): 4.13 (q, 2H, OCH_2 , $J=7.2$ Hz), 3.70 (s, 3H, OCH_3), 2.75 (sept, 1H, CH, $J=6.8$ Hz), 1.30 (t, CH_2CH_3), 1.17 (d, i-Pr- CH_3 , $\Sigma 12\text{H}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CDCl_3 , RT): 172.31, 161.10 (s, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$), 62.07 (t, OCH_2), 54.06 (q, OCH_3), 32.55 (d, CH), 19.44 (q, i-Pr- CH_3), 14.23 (q, CH_2CH_3) ppm.

IR (CCl_4): 2980, 2940 (w), 2890, 2860 (vw, C-H aliph.), 1705 (s, $\text{C}=\text{O}$), 1665 (s, $\text{C}=\text{N}$), 1465, 1455, 1435 (w), 1380 (vw), 1360 (w), 1335 (vw), 1300 (w), 1240 (vs), 1210 (vw), 1180 (s), 1160 (w), 1095, 1050 (m) cm^{-1} .

MS (70 eV/ 130°C): 173 (M^+ , 2%), 158 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 14%), 141 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OH}$, 6%), 128 ($\text{M}^+ - \text{EtO}$, 100%), 69 (i-Pr- $\text{CN}^{\dagger+}$, 36%), 43 (i-Pr $^+$, 39%).

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (173.21) Ber. C: 55.47 H: 8.73 N: 8.09

Gef. C: 54.98 H: 8.67 N: 7.94

N-Carbphenoxy-iso-butyrimidsäure-methylester 76j

Aus 6.9 g 40ca und 7.85 g 61c nach Methode C. Farblose Flüssigkeit, Sdp. $80\text{--}82^{\circ}\text{C}/0.5$ Torr, Ausbeute 4.55 g (41% d.Th.). Das Produkt enthält auch nach zweimaliger, langsamer Destillation über eine verspiegelte 10 cm-Vigreux-Kolonne noch kleine Mengen an Verunreinigung (nach GC 96.0%ig).

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4 , RT): 7.55-6.85 (m, 5H, Ph-H), 3.77 (s,

3H, OCH₃), 2.93 (sept, 1H, CH, J=6.8 Hz), 1.24 (d, 6H, i-Pr-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, RT): 173.64, 159.38 (s, C=O, C=N), 151.10 (s, C_i), 129.35 (d, C_m), 125.68 (d, C_p), 121.40 (d, C_o), 54.60 (q, OCH₃), 33.00 (d, CH), 19.54 (q, i-Pr-CH₃) ppm.

IR (CCl₄): 3020 (vw, C-H arom.), 2980, 2940 (w), 2880, 2850 (vw, C-H aliph.), 1735, 1725 (s, C=O), 1665 (s, C=N), 1590 (m-w, Arom.), 1490 (m-s), 1465 (m), 1455, 1435 (w), 1370, 1355, 1340 (vw), 1225 (s), 1190, 1165, 1155 (vs), 1100 (m), 1090 (s), 1065 (vw) cm⁻¹.

MS (70 eV/130⁰C): 221 (M⁺, <1%), 128 (M⁺-PhO, 100%), 96 (22%), 85 (25%), 77 (9%), 70 (i-Pr-CN⁺-H, 9%), 43 (i-Pr⁺, 10%).

C₁₂H₁₅NO₃ (221.26) Ber. C: 65.14 H: 6.83 N: 6.33

Gef. C: 65.56 H: 6.55 N: 5.99

N-Carbethoxy-acetimidssäure-ethylester 76k

Aus Urethan und Orthoessigsäure-triethylester nach Lit. ¹⁵⁶. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 85⁰C/17 Torr, Ausbeute 53% (Sdp. 90-91⁰C/25 Torr, Ausbeute 66%).

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, RT): 4.25, 4.21 (q, 4H, OCH₂, J=7.1 Hz), 2.19 (s, 3H, CH₃), 1.33, 1.30 (t, 6H, CH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, RT): 167.30, 161.26 (C=O, C=N), 62.67, 61.85 (OCH₂), 17.90 (CH₃), 13.92, 13.47 (CH₂CH₃) ppm. Bei Abkühlen einer Probe auf -101⁰C (100.4 MHz, CD₂Cl₂/CF₃Cl) ergibt sich keine signifikante Änderung gegenüber dem RT-Spektrum.

IR (CCl_4): 2880 (m-w), 2830, 2800 (vw, C-H aliph.), 1715 (s, C=O), 1675 (s, C=N), 1470, 1460, 1445, 1400 (w), 1380 (m), 1370 (w), 1320 (m-w), 1245 (vs), 1175, 1125 (m-w), 1100 (w), 1075 (m), 1045 (m-s) cm^{-1} .

MS (70 eV/150 $^{\circ}\text{C}$): 159 (M^+ , 7%), 131 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$, 33%), 114 ($\text{M}^+ - \text{EtO}$, 89%), 104 ($\text{Ph}-\text{CN}^+-\text{H}$, 32%), 86 ($\text{M}^+ - \text{EtCO}_2$, 100%), 45 (EtO^+ , 42%), 43 (84%).

E.9.2. Synthese der N-Acyliminokohlensäure-diethylester 78

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Derivate 78aa-af:

Die Darstellung erfolgt in enger Anlehnung an Lit. ¹⁶¹.

Zu einer Lösung von 11.7 g (0.1 mol) Diethyliminocarbonat 67a und 10.1 g (0.1 mmol, 13.95 ml) Triethylamin in 100 ml wasserfreiem CCl_4 tropft man unter Rühren bei 0 $^{\circ}\text{C}$ 0.1 mol des entsprechenden Säurechlorids 34. Nach 24h Rühren bei RT wird der entstandene Niederschlag abgesaugt und mit CCl_4 gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und das Rohprodukt (gelbes Öl) fraktioniert destilliert.

N-Acetyl-iminokohlensäure-diethylester 78aa

Farblose Flüssigkeit, Sdp. 103-105 $^{\circ}\text{C}$ /16 Torr, Ausbeute 11.3 g (71% d.Th.) (110-111 $^{\circ}\text{C}$ /15 Torr, Ausbeute 87%).

¹H-NMR (60 MHz, CDCl_3 , RT): 4.18 (q, 4H, OCH_2 , $J=7.1$ Hz), 2.00 (s, 3H, CH_3), 1.32 (t, 6H, CH_2CH_3) ppm.

¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl_3 , RT): 182.43 (C=O), 150.34 (C=N), 64.86 (OCH_2), 25.97 ($\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$), 13.74 (CH_2CH_3) ppm.

Abkühlen einer Probe auf -101°C (100.4 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CFCl}_3$) bringt keine signifikante Veränderung gegenüber dem RT-Spektrum.

IR (CCl_4): 3000 (m-w), 2950, 2930 (w), 2890 (vw, C-H aliph.), 1715, 1705 (m, C=O), 1660 (s, br, C=N), 1480, 1465, 1445, 1405 (w), 1390 (m-w), 1375 (m), 1360 (m-w), 1285, 1260 (s), 1090, 1070 (w), 1015 (m-w) cm^{-1} .

MS (70 eV/ 150°C): 159 (M^+ , <1%), 144 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 32%), 131 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$, 5%), 116 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{C}=\text{O}$, 26%), 88 ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Et}^{\dagger\dagger}$, 100%), 71 ($\text{EtOCN}^{\dagger\dagger}$, 6%), 43 ($\text{CH}_3 - \overset{\dagger}{\text{C}}=\text{O}$, 61%), 29 (Et^+ , 47%).

N-Iso-butyryl-iminokohlensäure-diethylester 78ac

Farblose Flüssigkeit, Sdp. $99-102^{\circ}\text{C}/14$ Torr, Ausbeute 15.55 g (83% d.Th.).

^1H -NMR (60 MHz, CCl_4 , RT): 4.18 (q, 4H, OCH_2 , $J=7.2$ Hz), 2.41 (sept, 1H, CH, $J=6.8$ Hz), 1.31 (t, 6H, CH_2CH_3), 1.08 (d, 6H, i-Pr- CH_3) ppm.

^{13}C -NMR (25.15 MHz, CDCl_3 , RT): 189.14 (s, C=O), 150.25 (s, C=N), 65.19 (t, OCH_2), 38.40 (d, CH), 19.11 (q, i-Pr- CH_3), 14.35 (q, CH_2CH_3) ppm.

IR (CCl_4): 2990 (m), 2940 (m-w), 2920, 2860 (w, C-H aliph.), 1705 (m-s, C=O), 1660 (s, br, C=N), 1480, 1470, 1460 (m-w), 1450 (w), 1410 (m-w), 1390 (m), 1375 (m-s), 1360 (m-w), 1335 (vw), 1285, 1270 (m-s), 1225, 1170, 1160, 1115 (w), 1100 (m), 1055 (s), 1040 (m-s) cm^{-1} .

MS (70 eV/ 150°C): 187 (M^+ , 0%), 144 ($\text{M}^+ - \text{i-Pr}$, 100%), 116 ($\text{M}^+ - \text{i-Pr} - \text{C}=\text{O}$, 61%), 90 ($\text{EtO} - \overset{\dagger}{\text{C}}(\text{OH})\text{NH}_2$, 95%), 71 (i-Pr- $\overset{\dagger}{\text{C}}=\text{O}$, 12%), 58 (58%), 43 (i-Pr $^+$, 70%).

$C_9H_{17}NO_3$ (187.24) Ber. C: 57.73 H: 9.15 N: 7.48

Gef. C: 57.51 H: 9.00 N: 7.37

N-Benzoyl-iminokohlensäure-diethylester 78af

Farblose Flüssigkeit, Sdp. $120^{\circ}C/0.1$ Torr, Ausbeute 17.9 g (81% d.Th.) (Sdp. $134^{\circ}C/2$ Torr, Ausbeute 70% ¹⁶¹).

¹H-NMR (60 MHz, CCl_4 , RT): 8.20-7.90 (m, 2H, Ph-H_o), 7.65-7.20 (m, 3H, Ph-H_{m/p}), 4.25 (q, 4H, OCH_2 , J=7.0 Hz), 1.30 (t, 6H, CH_3) ppm.

¹³C-NMR (25.15 MHz, $CDCl_3$, RT): 175.70 (s, C=O), 152.37 (s, C=N), 134.84 (s, C_i), 131.93 (d, C_p), 129.07, 127.68 (d, C_{o/m}), 65.16 (t, OCH_2), 13.89 (q, CH_3) ppm.

IR (CCl_4): 3090, 3070, 3040 (w, C-H arom.), 2990 (m), 2945, 2910 (w), 2880 (vw, C-H aliph.), 1795 (w), 1655 (s, br, strukturiert, C=N, C=O), 1485 (m), 1470 (w), 1450, 1410, 1390 (m), 1380 (s), 1360 (m), 1285 (s, br), 1215, 1185 (w), 1175, 1150 (m), 1130, 1100 (w), 1050 (s), 1025 (m) cm^{-1} .

E.9.3. Darstellung der 1,1,3-Trialkoxy-2-azapropenyliumsalze

79

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Derivate 79a-f:

Zu einer Lösung von 4.38 g (10 mmol) Triethyloxonium-hexachloroantimonat 41a in 40 ml wasserfreiem 1,2-Dichlorethan, bzw. Dichlormethan gibt man bei RT unter Rühren 10 mmol des entsprechenden N-Carbalkoxy-imidsäure-alkylesters 76 oder des entsprechenden N-Acyliminokohlensäure-diethylesters 78 (ungelöst). Nach 17-20h Rühren bei RT wird wie unten angege-

ben aufgearbeitet. Die erhaltenen farblosen Feststoffe werden mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

1,1,3-Triethoxy-3-phenyl-2-azapropenylum-hexachloroantimonat 79a

Aus 2.2 g 76c oder 78af in 1,2-Dichlorethan.

Die Reaktionslösung wird im Vakuum von allen leichtflüchtigen Bestandteilen befreit, das zurückbleibende Öl in wasserfreiem CH_2Cl_2 gelöst und auf -78°C abgekühlt. Man tropft unter starkem Rühren solange Diethylether zu, bis keine weitere Fällung eintritt. Der farblose, feinkristalline Niederschlag wird bei -78°C abgefrittet. Schmp. $80-82^\circ\text{C}$ (Zers.), Ausbeute (aus 76c) 4.75 g (81% d.Th.), (aus 78af) 4.45 g (76% d.Th.).

Lösen des Produkts in CH_2Cl_2 , Zugabe von Ether bis zur beständigen Trübung und Erwärmen bis zur Klärung der Lösung ergibt bei stufenweisem Abkühlen (RT, $+5^\circ\text{C}$, -20°C , Animpfen) große, farblose, klare Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , $+20^\circ\text{C}$): 7.84-7.63 (m, 5H, Ph-H), 4.80 (q, 2H, OCH_2 , $J=7.0$ Hz), 4.73 (q, 4H, OCH_2 , $J=7.0$ Hz), 1.60 (t, 3H, CH_3), 1.43 (t, 6H, CH_3) ppm.

(-96°C): 7.78-7.60 (m, 5H, Ph-H), 4.82, 4.66, 4.48 (q, je 2H, OCH_2), 1.57, 1.51, 1.08 (t, je 3H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.4 MHz, CD_2Cl_2 , $+5^\circ\text{C}$): 177.85 (s, OCN), 164.16 (s, O_2CN), 136.93 (d, C_p), 130.24 (d, $\text{C}_{o/m}$), 127.21 (s, C_i), 73.30 (t, $(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$), 71.30 (t, OCH_2CH_3), 14.06 (q, CH_3) ppm.

(-92°C): 177.46 (OCN), 164.32 (O_2CN), 136.78 (C_p), 130.25,

130.13 ($C_{O/m}$), 126.47 (C_i), 74.12, 71.79 (verbreitert, $(OCH_2CH_3)_2$), 71.43 (OCH_2CH_3), 14.32, 13.86 (verbreitert, $(OCH_2CH_3)_2$), 14.07 (OCH_2CH_3) ppm.

Das Signal bei 73.30 ppm koalesziert bei $-75^{\circ}C$; s. hierzu Abb.14, Kap. C.5.3.2.

IR (Nujol): 1595 (s, br, strukturiert, $C\dot{N}C$), 1575, 1500 (s, Arom.), 1400, 1455 (m), 1335, 1320, 1310, 1300 (s), 1175 (m-s, br), 1145 (m), 1115, 1100 (w), 1065 (m), 1025 (m-w), 1000 (s) cm^{-1} .

FD-MS (CH_3NO_2): 285 ($M^+ + Cl$, 8%), 250 (M^+ , 100%).

$C_{14}H_{20}Cl_6NO_3Sb$ (584.79) Ber. C: 28.75 H: 3.45 N: 2.40

Gef. C: 28.64 H: 3.53 N: 2.53

1,1,3-Triethoxy-3-methyl-2-azapropenylium-hexachloroantimonat 79b

Aus 1.6 g 76k oder 78aa in CH_2Cl_2 .

Das Lösungsmittelvolumen wird im Vakuum auf ca. die Hälfte eingeengt und Diethylether bei RT unter Rühren bis zur beständigen Trübung zugetropft. Bei Abkühlen auf $-78^{\circ}C$ beginnt die Kristallisation. Die Fällung wird durch Zugabe von 100 ml Diethylether vervollständigt, der entstandene Niederschlag bei $-78^{\circ}C$ abgefrittet. Farbloser, feinkristalliner Feststoff, Schmp. $59-61^{\circ}C$ (Zers.), Ausbeute (aus 76k) 4.8 g (92% d.Th.), (aus 78aa) 4.45 g (85% d.Th.).

^1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$, RT): 4.72 (q, 4H, OCH_2 , $J=6.9$ Hz), 4.60 (q, 2H, OCH_2 , $J=6.9$ Hz), 2.58 (s, 3H, CH_3CN), 1.53 (t, 6H, CH_3), 1.46 (t, 3H, CH_3) ppm.

^{13}C -NMR (25.15 MHz, $CDCl_3$, RT): 183.31 (OCN), 165.36 (O_2CN),

73.11 ($(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$), 69.65 (OCH_2CH_3), 22.48 (CH_3CN), 13.62 ($(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$), 13.32 (OCH_2CH_3) ppm.

IR (Nujol): 1605 (s, br, strukturiert, $\text{C}\ddot{\text{N}}\text{C}$), 1555, 1535 (w), 1500 (s), 1415, 1405 (w), 1325 (sh), 1315 (s), 1270, 1155 (w), 1135 (m), 1105 (w), 1090 (m-w), 1045 (w), 1030, 1010 (m) cm^{-1} .

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{Cl}_6\text{NO}_3\text{Sb}$ (522.71) Ber. C: 20.68 H: 3.47 N: 2.68

Gef. C: 20.46 H: 3.56 N: 2.84

**1-Ethoxy-1-methoxy-3-iso-propoxy-3-phenyl-2-azapropenylium-
hexachloroantimonat 79c**

Aus 2.2 g 76e in 1,2-Dichlorethan.

Das Lösungsmittelvolumen wird im Vakuum auf ca. die Hälfte eingeengt und Diethylether bei RT unter Rühren bis zur beständigen Trübung zugegeben. Dann wird mit 100 ml Diethylether überschichtet und auf -20°C abgekühlt. Nach Durchmischen durch Diffusion erhält man farblose Nadeln. Schmp. $93-95^\circ\text{C}$ (Zers.), Ausbeute 4.1 g (70% d.Th.).

$^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ s. Tab.25, Kap. C.5.3.2..

IR (Nujol): 1585 (s, br, strukturiert, $\text{C}\ddot{\text{N}}\text{C}+\text{Arom.}$), 1525 (m, Arom.), 1470, 1400, 1325, 1315, 1300, 1290 (s), 1195, 1170 (m), 1135 (m-s), 1105 (w), 1080, 1050 (s), 1010 (m) cm^{-1} .

FD-MS (CH_3NO_2): 285 ($\text{M}^+ + \text{Cl}$, 3%), 250 (M^+ , 100%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Cl}_6\text{NO}_3\text{Sb}$ (584.79) Ber. C: 28.75 H: 3.45 N: 2.40

Gef. C: 28.51 H: 3.41 N: 2.48

1,1,3-Triethoxy-3-tert.-butyl-2-azapropenylium-hexachloroantimonat 79d

Aus 2.0 g 76g in 1,2-Dichlorethan, Aufarbeitung wie bei 79c (Animpfen notwendig). Farblose Nadeln, Schmp. 62-64⁰C, Ausbeute 4.15 g (73% d.Th.).

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, RT): 4.76 (q, 4H, OCH₂, J=7.0 Hz), 4.58 (q, 2H, OCH₂, J=7.0 Hz), 1.58 (t, 6H, CH₃), 1.52 (t, 3H, CH₃), 1.35 (s, 9H, t-Bu-H) ppm.

¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, RT): 183.34 (s, OCN), 160.35 (s, O₂CN), 72.44 (t, (OCH₂CH₃)₂), 70.16 (t, OCH₂CH₃), 41.86 (s), 26.94 (q, t-Bu), 13.56 (q, (OCH₂CH₃)₂), 13.20 (q, OCH₂CH₃) ppm.

IR (Nujol): 1655 (s, br, strukturiert, C⁺N), 1530 (w), 1490 (m-s), 1475, 1400 (m), 1380 (m-s), 1355 (w), 1325, 1295 (s), 1210 (m-s), 1190, 1165 (w), 1145 (vw), 1115 (w), 1075, 1065 (m), 1035, 1025 (w) cm⁻¹.

FD-MS (CH₃NO₂): 250 (M⁺, 100%).

C₁₄H₂₄Cl₆NO₃Sb (564.79) Ber. C: 25.52 H: 4.28 N: 2.48

Gef. C: 25.69 H: 4.23 N: 2.68

1,1,3-Triethoxy-3-iso-propyl-2-azapropenylium-hexachloroantimonat 79e

Aus 1.87 g 78ac in CH₂Cl₂.

Aufarbeitung wie bei 79d. Farblose Kristalle, Schmp. 40-42⁰C (Zers.), Ausbeute 4.45 g (81% d.Th.).

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, RT): 4.87 (q, 4H, OCH₂, J=7.1 Hz), 4.66 (q, 2H, OCH₂, J=7.1 Hz), 3.17 (sept, 1H, CH, J=6.6 Hz), 1.60 (t, 6H, CH₃), 1.50 (t, 3H, CH₃), 1.35 (d, 6H, i-Pr-CH₃)

ppm.

^{13}C -NMR (25.15 MHz, CDCl_3 , RT): 187.59 (s, OCN), 164.23 (s, O_2CN), 73.11 (t, $(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$), 69.80 (t, OCH_2CH_3), 35.61 (d, CH), 19.51 (q, i-Pr- CH_3), 13.68 (q, $(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$), 13.35 (q, OCH_2CH_3) ppm.

IR (Nujol): 1600 (s, br, strukturiert, $\text{C}\overset{+}{\text{N}}\text{C}$), 1535 (m), 1505 (s), 1410 (w), 1390 (s), 1345 (m-s), 1335, 1315 (s), 1170, 1155 (w), 1125 (m-w), 1100, 1075, 1000 (m) cm^{-1} .

UV: s. Tab. 27, Kap. C.7..

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{Cl}_6\text{NO}_3\text{Sb}$ (550.77) Ber. C: 23.99 H: 4.03 N: 2.54

Gef. C: 23.72 H: 4.06 N: 2.73

**1,1-Diethoxy-3-methoxy-3-iso-propyl-2-azapropenylium-hexa-
chloroantimonat 79f**

Aus 1.75 g 76i in CH_2Cl_2 .

Aufarbeitung wie bei 79d. Farblose Kristalle, Schmp. 51-53°C (Zers.), Ausbeute 3.8 g (71% d.Th.).

^1H -NMR (60 MHz, CDCl_3 , RT): 4.89 (q, 4H, OCH_2 , $J=7.1$ Hz), 4.25 (s, 3H, OCH_3), 3.19 (sept, 1H, CH, $J=6.8$ Hz), 1.59 (t, 6H, CH_3), 1.34 (d, 6H, i-Pr- CH_3) ppm.

^{13}C -NMR (25.15 MHz, CDCl_3 , RT): 187.95 (OCN), 164.50 (O_2CN), 73.29 ($(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$), 59.49 (OCH_3), 35.43 (CH), 19.41 (i-Pr- CH_3), 13.65 ($(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$) ppm.

IR (Nujol): 1585 (s, br, strukturiert, $\text{C}\overset{+}{\text{N}}\text{C}$), 1520 (m-s), 1500, 1385, 1345 (s), 1315 (vs), 1195 (m), 1145, 1120 (w), 1100 (m-s), 1075 (m), 1000 (m-s) cm^{-1} .

FD-MS (CH_3NO_2): 202 (M^+ , 100%).

$C_{10}H_{20}Cl_6NO_3Sb$ (536.74) Ber. C: 22.38 H: 3.76 N: 2.61

Gef. C: 22.10 H: 3.63 N: 2.64

1,1,3-Triethoxy-3-phenyl-2-azapropenylium-tetrafluoroborat 79g

Zu einer Lösung von 1.9 g (10 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat 41b in 40 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 gibt man bei RT unter Rühren 2.2 g (10 mmol) 78af. Nach 17h Rühren bei RT wird aufgearbeitet wie bei 79d. Große, farblose, klare Kristalle, Schmp. 71-74 °C, Ausbeute 3.25 g (96% d.Th.).

^1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$, RT): 8.00-7.40 (m, 5H, Ph-H), 4.81 (q, 2H, OCH_2 , J=7.0 Hz), 4.76 (q, 4H, OCH_2 , J=7.0 Hz), 1.57 (t, 3H, CH_3), 1.40 (t, 6H, CH_3) ppm.

^{13}C -NMR (25.15 MHz, $CDCl_3$, RT): 176.95 (OCN), 164.02 (O_2CN), 136.11 (C_p), 130.11, 129.68 ($C_{o/m}$), 126.86 ($\vec{C}_i$), 72.50 ($(OCH_2CH_3)_2$), 70.74 (OCH_2CH_3), 13.62 (CH_3) ppm.

IR (Nujol): 1630 (s, br, strukturiert, $C\dot{N}C+Arom.$), 1580, 1525 (m), 1510 (m-s), 1500 (s), 1405 (w), 1340, 1325, 1315, 1300 (s), 1180 (m-s), 1150 (m), 1090 (m-s, br), 1045 (vs, br, BF_4), 1035 (s), 1020 (m-s) cm^{-1} .

FD-MS (CH_3NO_2): 250 (M^+ , 100%).

$C_{14}H_{20}BF_4NO_3$ (337.12) Ber. C: 49.88 H: 5.98 N: 4.15

Gef. C: 49.89 H: 6.00 N: 4.14

E.10. Synthese der 1,1,3,3-Tetraalkoxy-2-azapropenyliumsalze
81 und deren Vorstufen 80

Darstellung der N-Carboxy-iminocarbonate 80; Allgemeine
Vorschrift:

Zu einer Lösung von 20 mmol Iminocarbonat 67 und 2.4 g (20 mmol, 2.7 ml) 2,4,6-Trimethylpyridin 62 in 20 ml wasserfreiem CCl_4 tropft man bei 0°C 20 mmol des entsprechenden Chlorameisensäureesters 61, gelöst in 10 ml CCl_4 . Nach Rühren bei RT (Reaktionszeit s. unten) wird der entstandene Niederschlag abgesaugt und mit CCl_4 nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand durch Destillation oder Umkristallisieren gereinigt.

N-Carbethoxy-iminokohlensäure-diethylester 80ab

Aus 2.35 g 67a und 2.2 g (1.9 ml) 61b. 27.5h Rühren bei RT. Farblose Flüssigkeit, Sdp. $121\text{--}122^\circ\text{C}/12$ Torr, Ausbeute 2.6 g (68% d.Th.) (Sdp. $120\text{--}125^\circ\text{C}/14$ Torr, Ausbeute 82%¹⁶¹).

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , RT): 4.22 (q, 4H, OCH_2 , $J=7.0$ Hz), 4.10 (q, 2H, OCH_2 , $J=7.0$ Hz), 1.33 (t, 6H, CH_3), 1.23 (t, 3H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CDCl_3 , RT): 160.05 (C=O), 154.89 (C=N), 65.71 ($(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$), 61.88 (OCH_2CH_3), 14.26 (CH_3) ppm.

Abkühlen einer Probe auf -55°C bringt keine signifikante Veränderung gegenüber dem RT-Spektrum.

IR (CCl_4): 2990 (m), 2930, 2910 (w), 2870 (vw, C-H aliph.), 1720 (m-s, C=O), 1680 (s, br, C=N), 1480 (m-w), 1465, 1445

(w), 1410, 1390 (m), 1375 (m-s), 1365 (m), 1305, 1265 (s), 1170, 1120 (m), 1080 (s), 1035 (m) cm^{-1} .

MS (70 eV/150°C): 189 (M^+ , 4%), 162 ($\text{M}^+ - \text{OH}$, 100%), 144 ($\text{M}^+ - \text{EtO}$, 61%), 134 (20%), 116 ($\text{M}^+ - \text{EtCO}_2$, 62%), 88 (98%), 70 (36%), 62 (33%), 45 ($\text{EtO}^{\dagger}$, 56%).

N-Carbethoxy-iminokohlensäure-diphenylester 80bb

Aus 4.3 g 67b und 2.2 g (1.9 ml) 61b. 44h Rühren bei RT oder 2h bei 50°C. Das Rohprodukt wird Kurzweg-destilliert (Sdp. 150-180°C/0.15 Torr), das Destillat aus Petrolether/Diethylether umkristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp. 49-50°C, Ausbeute 2.0 g (35% d.Th.).

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4 , RT): 7.7-7.0 (m, 10H, Ph-H), 4.05 (q, 2H, OCH_2 , $J=7.0$ Hz), 1.24 (t, 3H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CDCl_3 , -58°C): 159.10 (C=O), 151.80 (C=N), 150.98 (C_i), 129.59 (C_m), 126.59 (C_p), 120.94 (C_o), 62.86 (OCH_2), 14.14 (CH_3) ppm.

IR (CCl_4): 3040 (vw, C-H arom.), 2980 (w), 2930, 2890 (vw, C-H aliph.), 1730 (m-s, C=O), 1700 (s, C=N), 1585 (m, Arom.), 1485 (m), 1475, 1455, 1455, 1390 (vw), 1260 (s, br), 1190 (vs), 1160 (m), 1095 (w), 1065 (m-s), 1025, 1005 (vw) cm^{-1} .

MS (70 eV/45°C): 285 (M^+ , 1%), 240 ($\text{M}^+ - \text{EtO}$, 64%), 192 ($\text{M}^+ - \text{PhO}$, 100%), 164 (26%), 148 (19%), 120 ($\text{PhCONH}^{\dagger}$, 58%), 94 ($\text{PhOH}^{\dagger}$, 80%), 77 (76%), 70 (30%), 65 (30%), 51 (32%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ (285.30) Ber. C: 67.36 H: 5.30 N: 4.91

Gef. C: 67.14 H: 5.65 N: 4.84

N-Carbphenoxy-iminokohlensäure-diphenylester 80bc

Aus 4.3 g 67b und 3.0 g 61c. Farblose Kristalle, Schmp. 83-85°C (n-Hexan), Ausbeute 4.5 g (68% d.Th.).

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, RT): 7.70-7.70 (m, Ph-H; charakt. Peaks bei 7.40, 7.36) ppm.

¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, RT): 156.90 (s, C=O), 152.04 (s, C=N), 151.34 (s, C_i-(PhO)₂), 150.86 (s, C_i-PhO), 129.50 (d, C_m-(PhO)₂), 129.14 (d, C_m-PhO), 126.47, (d, C_p-(PhO)₂), 125.62 (d, C_p-PhO), 121.34 (d, C_o-PhO), 120.74 (d, C_o-(PhO)₂) ppm.

IR (CCl₄): 3070, 3040 (vw, C-H arom.), 1750, 1740 (m, C=O), 1700 (m-s, C=N), 1590 (m), 1560 (vw, Arom.), 1490 (m-s), 1480, 1460, 1370 (w), 1285 (m, br), 1260 (m-s), 1175, 1160 (s), 1070 (w), 1030 (m), 1000 (w) cm⁻¹.

MS (70 eV/ 70°C): 333 (M⁺, 0%), 240 (M⁺-PhO, 100%), 153 (9%), 103 (9%), 93 (PhO⁺, 19%), 77 (35%), 43 (24%), 28 (41%).

C₂₀H₁₅NO₄ (333.34) Ber. C: 72.06 H: 4.54 N: 4.20

Gef. C: 71.73 H: 4.46 N: 4.37

Darstellung der 1,1,3,3-Tetraethoxy-2-azapropenyliumsalze

81a,b

1,1,3,3-Tetraethoxy-2-azapropenylium-hexachloroantimonat 81a

Zu einer Lösung von 3.6 g (8.2 mmol) Triethyloxonium-hexachloroantimonat 41a in 30 ml wasserfreiem 1,2-Dichlorethan gibt man bei RT unter Rühren 1.55 g (8.2 mmol) 80ab. Nach 20h Rühren bei RT engt man das Lösungsmittelvolumen auf ca.

10 ml ein und gibt gerade soviel Diethylether zu, daß eine klare Lösung bestehen bleibt. Bei Abkühlen auf -20°C entstehen farblose Kristalle, die abgefrittet, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Wiederholung der Fällungsprozedur mit der Mutterlauge liefert weiteres Produkt. Schmp. $77-79^{\circ}\text{C}$, Ausbeute 3.25 g (71% d.Th.).

$^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2 , RT): 4.59 (q, 8H, OCH_2 , $J=7.2$ Hz), 1.49 (t, 12H, CH_3) ppm.

(-102°C): 4.44, 4.57 (q, je 4H, OCH_2 , $J=6.9$ Hz), 1.40, 1.46 (t, je 3H, CH_3) ppm.

Das Methylenquartett koalesziert bei ca. -78°C .

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CH_2Cl_2 , RT): 164.17 ($\text{C}^{\dagger}\text{NC}$), 72.14 (OCH_2), 14.14 (CH_3) ppm.

(-95°C): 163.57 ($\text{C}^{\dagger}\text{NC}$), 72.38, 70.80 (OCH_2), 14.14 (CH_3) ppm.

Das Methylensignal koalesziert bei ca. -60°C .

IR (Nujol): 1565 (s, br, strukturiert, $\text{C}^{\dagger}\text{NC}$), 1500 (s), 1475 (m), 1350 (m-s), 1330 (s), 1315 (m-s), 1285 (w), 1175 (m), 1145 (vw), 1125 (m-w), 1090, 1005 (m) cm^{-1} .

(CH_2Cl_2): 3990 (w), 3930, 3890 (vw, C-H aliph.), 1550 (s, br, strukturiert, $\text{C}^{\dagger}\text{NC}$), 1505 (s), 1455, 1450 (m), 1440 (m-w), 1380 (m), 1345 (m-w), 1325 (m-s), 1285 (w), 1250 (vw), 1175 (m-w), 1130 (w), 1085, 1000 (m) cm^{-1} .

FD-MS (CH_3NO_2): 253 ($\text{M}^+ + \text{Cl}$, 8%), 218 (M^+ , 100%).

UV s. Tab.27, Kap. C.7..

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Cl}_6\text{NO}_4\text{Sb}$ (552.74) Ber. C: 21.73 H: 3.65 N: 2.53

Gef. C: 21.43 H: 3.82 N: 2.54

1,1,3,3-Tetraethoxy-2-azapropenylium-tetrafluoroborat 81b

Zu 2.35 g (12.4 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat 41b in 30 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 gibt man bei RT unter Rühren 2.75 g (12.4 mmol) 80ab. Nach 20h Rühren bei RT zieht man das Lösungsmittel im Vakuum ab, wäscht das nahezu farblose Öl mit je 2x10 ml Diethylether und n-Pentan und trocknet anschließend im Hochvakuum. Ausbeute quantitativ (3.75 g).

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , RT): 4.69 (q, 8H, OCH_2 , $J=7.0$ Hz), 1.48 (t, 12H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CDCl_3 , RT): 163.74 (C^+NC), 71.14 (OCH_2), 13.71 (CH_3) ppm.

IR (CH_2Cl_2): 3030, 2970 (w, C-H aliph.), 1555 (s, br, strukturiert, C^+NC), 1505 (s), 1460, 1455 (m), 1445 (m-w), 1435 (w), 1380 (m), 1345 (m-w), 1330, 1245 (m-s), 1175 (m-w), 1120 (w), 1085 (m-s), 1045 (m-s, BF_4), 1025, 1000 (w) cm^{-1} .

FD-MS (CH_3NO_2): 236 ($\text{M}^+ + \text{H}_2\text{O}$, 4%), 218 (M^+ , 100%), 190 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$, 6%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{BF}_4\text{NO}_4$ (305.08) Ber. C: 39.37 H: 6.61 N: 4.59

Gef. C: 38.79 H: 6.58 N: 4.56

F. Literaturverzeichnis

- 1) M.Murray in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 5/2a, S. 963; 4. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart 1977.
- 2) "The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds", S.Patai (Hrsg.), John Wiley and Sons, Chichester 1980.
- 2a) W.Runge in Lit.2) Teil 1, Kap. 2, S. 45.
- 3) R.Hoffmann, Angew. Chemie 94, 725 (1982).
- 4) J.Lambrecht, L.Zsolnai, G.Huttner, J.C.Jochims, Chem. Ber. 115, 172 (1982).
- 5) B.Glaser, H.Nöth, Angew. Chemie 424 (1985).
- 6) H.Nöth, Nachr. Chem. Tech. Lab. 32, 956 (1984); H.Nöth, S.Weber, Chem. Ber. 118, 2254 (1985).
- 7) G.J.Bullen, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 858.
- 8) G.Maas, B.Singer Chem. Ber. 116, 3659 (1983); G.Maas, P.J.Stang, J. Org. Chem. 48, 3038 (1983); R.F.Childs, R.Faggiani, C.J.L.Lock, C.W.Rogerson, J. Org. Chem. 48, 3043 (1983).
- 9) G.Erker, W.Frömberg, J.Atwood, W.E.Hunter, Angew. Chemie 96, 72 (1984).
- 10) E.-U.Würthwein, Angew. Chemie 93, 110 (1981).
- 11) E.-U.Würthwein, J. Org. Chem. 49, 2971 (1984).
- 12) M.Al-Talib, J.Jibril, E.-U.Würthwein, J.C.Jochims, G.Huttner, Chem. Ber. 117 (1984).
- 13) H.Gold, Angew. Chemie 72, 956 (1960).
- 14) H.Pritzkow, H.Hartl, Acta Cryst. B29, 1777 (1973).
- 15) A.A.Pinkerton, D.Schwarzenbach, J. Chem. Soc. Dalton

- 1978, 989; R.Handa, N.N.Saha, Acta Cryst. B29, 554 (1973).
- 16) E.-U.Würthwein, Habilitationsschrift, Universität Erlangen-Nürnberg 1982.
- 17) U.K.Weber, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1985.
- 18) R.Kupfer, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1983.
- 19) E.-U.Würthwein, R.Kupfer, C.Kaliba, Angew. Chemie 95, 247 (1983).
- 20) R.Allmann, R.Kupfer, M.Nagel, E.-U.Würthwein, Chem. Ber. 117, 1597 (1984).
- 21) M.J.S.Dewar, G.Thiel, J. Am. Chem. Soc. 99, 4899, 4907 (1977).
- 22) J.S.Binkley, J.A.Pople, W.Hehre, J. Am. Chem. Soc. 102, 939 (1980); J.S.Binkley, R.A.Whiteside, P.C.Hariharan, R.Seeger, J.A.Pople, W.J.Hehre, M.D.Newton, Programm No. 368, Quantum Chemistry Programm Exchange, University of Indiana; Bloomington, Ind..
- 23) M.B.Robin, F.A.Bovey, H.Basch in "The Chemistry of Amides" S.Patai (Hrsg.), Kap. 1, S. 1, Interscience Publishers, London 1970.
- 24) H.Kessler, Angew. Chemie 82, 237 (1970); s. auch G.Tenant in Comprehensive Org. Chem. 2, J.O.Sutherland (Hrsgb.), Kap. 8.1.1.2, S.396, 1979.
- 25) J.O.Sutherland in "Annual Reports on NMR-Spectroscopy" 4, E.F.Mooney (Hrsg.), S. 186, Academic Press, London 1971.

- 26) E.-U.Würthwein, R.Kupfer, unveröffentliche Ergebnisse.
- 27) R.Kupfer, M.Nagel, E.-U.Würthwein, R.Allmann, Chem. Ber. 118, 3089 (1985).
- 28) "The Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Archive", R.A. Whiteside, M.J.Fisch, J.A.Pople (Hrsg.), 3rd Edition, 1983.
- 29) A.J.P.Devaquet, R.E.Townshend, W.J.Hehre, J. Am. Chem. Soc. 98, 4068 (1976).
- 30) L.Radom, N.V.Riggs, Aust. J. Chem 33, 248 (1980).
- 31) H.Günther, "NMR-Spektroskopie", Kap. 8, S. 222, 2. verb. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart 1983.
- 32) I.Fleming, "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions", Kap. 3, S. 33, John Wiley and Sons, Chichester 1976.
- 33) W.B.Jennings, Chem. Rev. 75, 307 (1975).
- 34) M.Al-Talib, J.C.Jochims, Chem. Ber. 117, 3222 (1984).
- 35) E.-U.Würthwein, H.Halim, R.Schwarz, N.M.M.Nibbering, Chem. Ber. 115, 2626 (1982); J.C.Kleingeld, N.M.M.Nibbering, H.Halim, H.Schwarz, E.-U.Würthwein, Chem. Ber. 116, 3877 (1983).
- 36) H.Schwarz, C.Köppel, Lit. 2), Kap. 6, S.189.
- 37) H.R.Keable, M.Kilner, J. Chem. Soc. 1972 , 153, 1535; H.Fischer, F.Seitz, J.Riede, J.Vogel, Angew. Chem. 97, 131 (1985); H.Fischer, F.Seitz, J.Riede, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1985, 537 .
- 38) R.Weidner, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1985.
- 39) H.Staudinger, R.Endle, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50, 1042

- (1920); E.Niva, H.Aoki, H.Tanaka, M.Namiki, Chem. Ber. 99, 3932 (1966).
- 40) V.I.Gorbatenko, L.I.Samaraj, Synthesis 1980, 85.
- 41) V.I.Gorbatenko, L.F.Lur'e, L.I.Samaraj, J. Org. Chem. USSR 12, 1917 (1976).
- 42) H.Hagemann in Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", Bd. E4, S. 1235, Thieme Verlag, Stuttgart 1983.
- 43) J.Strating, A.H.Alberts, H.Wynberg, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1970, 818.
- 44) M.Al-Talib, J.Jibril, G.Huttner, J.C.Jochims, Chem. Ber. 118, 1887 (1985).
- 45) C.Jäckh, W.Sundermeyer, Chem. Ber. 106, 1752 (1973).
- 46) E.-U.Würthwein, R.Kupfer, P.H.M.Budzelaar, C.Strobel, H.P.Beck, Angew. Chem. 97, 327 (1985).
- 47) O.Ermer, Angew. Chemie 95, 251 (1983).
- 48) J.W.Munson, Lit. 2), Kap. 5, S. 165.
- 49) G.Reddelien, H.Danilof, Ber. 54, 3132 (1921).
- 50) M.C.Lasne, J.-L.Ripoll, H.Thuillier, J. Chem. Research (S) 1982, 214.
- 51) J.E.Banfield, G.M.Brown, F.H.Davy, W.Davies, I.H.Ramsey, Austr. J. Sci. Research A1, 330 (1948).
- 52) S.Jendrzewski, W.Steglich, Chem. Ber. 114, 1337 (1981).
- 53) G.Michels, J.Fink, G.Maas, M.Regitz, Tetrahedr. Letters 1985, 3315.
- 54) S.M.Weinreb, Acc. Chem. Res. 18, 16 (1985).
- 55) Y.Cheng, A.T.Lupo jr., F.W.Fowler, J. Am. Chem. Soc.

- 105, 7696 (1983).
- 56) R.Kober, W.Hannes, W.Steglich, Angew. Chem 94, 213 (1982).
- 57) N.DeKimpe, R.Verhe, L.DeBuyck, W.Dejonghe, N.Schamp, Bull. Soc. Chim. Belg. 85, 763 (1976); M.E.Jung, K.Shishido, L.Light, L.Davise, Tetrahedr. Letters 1981, 4607 .
- 58) D.Matthies, I.Malassa, Synthesis 1985, 177; J.Köppen, D.Matthies, H.Schweim, Liebigs Ann. Chem. 1985, 2383.
- 59) R.Kober, K.Papadopoulos, W.Miltz, D.Enders, W.Steglich, Tetrahedron 41, 1693 (1985).
- 60) H.E.Zaugg, Synthesis 1984, 85, 181; 1970, 49; s. auch C.K.Bradsher, Adv. Heterocyclic Chem. 16, 312 (1974).
- 61) N.Toshima, S.Asao, H.Hirai, Bull. Chem. Soc. Jpn. 51, 578 (1978); T.Okada, K.Saeki, M.Kawanisi, H.Nozaki, Tetrahedron 26, 3661 (1970).
- 62) P.L.Pickard, I.L.Tolbert, Org. Synth. 44, 51 (1964).
- 63) B.Samuel, R.Snaith, C.Summerford, K.Wade, J. Chem. Soc. (A) 1980, 2019.
- 64) H.R.Kricheldorf, Synthesis 1972, 695; s. auch S.Bittner, Y.Assaf, P.Krief, M.Pomerantz, B.T.Ziemnicka, C.G.Smith, J. Am. Chem. Soc. 50, 1712 (1985).
- 65) W.Lidy, W.Sundermeyer, Chem. Ber. 109, 1491 (1976).
- 66) I.Matsuda, S.Yamamoto, Y.Ishii, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1976, 1528.
- 67) P.Cazeau, J.-P.Llonch, P.Simonin-Dabescat, E.Frainnet, J. Organomet. Chem. 106, 157 (1976).
- 68) C.Krüger, E.G.Rochow, U.Wannagat, Chem. Ber 96, 2132

- (1963).
- 69) L.H.Chan, E.G.Rochow, J. Organomet. Chem. 9, 231 (1967).
- 70) J.B.Farmer, R.Snaith, K.Wade, J. Chem. Soc. Dalton 1972, 1501.
- 71) D.J.Hart, K.Kanai, D.G.Thomas, T.-K.Yang, J. Org. Chem. 48, 289 (1983); s. hierzu auch E.W.Colvin, D.G.McGarry, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985, 539.
- 72) H.M.Berstermann, R.Harder, H.W.Winter, C.Wentrup, Angew. Chemie 92, 555 (1980).
- 73) S.W.Breuer, I.Bernath, D.Ben Ishai, Tetrahedron 23, 2869 (1967).
- 74) H.Günzler, H.Böck, "IR-Spektroskopie", S. 229, 2. verb. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- 74a) Lit.74), S.237
- 74b) Lit.74), S.231
- 75) J.Fabian, M.Legrand, P.Poirier, Bull. Soc. Chim. France 23, 1499 (1956).
- 76) Pretsch, Clerc, Seibel, Simon, "Tabellen zur Struktur- aufklärung organischer Verbindungen", C170, Springer- Verlag, Berlin 1976.
- 77) W.B.Jennings, S.Al-Showiman, D.R.Boyd, R.M.Campbell, J. Chem. Soc. Perkin II 1972, 1501.
- 78) S.Mohr, Tetrahedr. Letters 1980, 593.
- 79) G.J.Gainsford, A.D.Woolhouse, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1978, 857.
- 80) R.D.Bach, G.J.Wolber, J. Org. Chem. 47, 246 (1982).
- 81) A.G.Hussein, J.C.Jochims, Chem. Ber. 112, 1956 (1979).

- 82) R.Kupfer, St.Meier, E.-U.Würthwein, Synthesis 1984, 688.
- 83) H.Böhme, A.Ingendo, Liebigs Ann. Chem. 1978, 381.
- 84) F.Strauß, H.Heinze, Liebigs Ann. Chem. 493, 191 (1932).
- 85) H.Meerwein in Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", Bd. VI/3, S. 342, 4.Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart 1965.
- 85a) Lit.85), S.336.
- 86) H.Meerwein, E.Battenberg, H.Gold, E.Pfeil, G.Willfang, J. Prakt. Chemie 154, 83 (1939).
- 87) V.G.Granik, B.M.Pyatin, R.G.Glushkov, Russ. Chem. Rev. 40, 747 (1971); H.Perst, "Oxonium Ions in Organic Chemistry", Kap. 7, S. 129, Verlag Chemie/Academic Press, Weinheim 1971.
- 88) A.K.Sheinkam, E.N.Nelin, A.I.Kostin, V.P.Marshutpa, J. Org. Chem. USSR 14, 1193 (1978).
- 89) I.Cohen, A.Lipowitz, J. Am. Chem. Soc. 86, 2514 (1964).
- 90) W.N.Speckamp, H.Hiemstra, Tetrahedron 41, 4367 (1985).
- 91) H.Meerwein, H.Maier-Hüser, J. Prakt. Chemie 134, 51 (1932).
- 92) H.Böhme, H.Hartke, Chem. Ber. 93, 1305 (1960).
- 93) M.Rabinowitz, D.Bruck, Tetrahedr. Letters 1971, 245.
- 94) H.Böhme, G.Braun, A.Ingendo, Liebigs Ann. Chem. 1983, 717.
- 95) A.Schmidtpeter, W.Zeiß, Chem. Ber. 104, 1199 (1971); s. auch W.Buder, A.Schmidt, Z. Naturforsch. 30b, 503 (1975).
- 96) R.Reck, L.Zsolnai, G.Huttner, G.Herzberger, J.C.Jo-

- chims, Chem. Ber. 115, 2981 (1982).
- 97) M.L.Martin, R.Mantione, G.J.Martin, Tetrahed. Letters 1965, 3185; 1966, 3873.
- 98) H.Reeps, Dissertation, TU München, 1976.
- 99) J.C.Jochims, R.Abu-El-Halawa, I.Jibril, G.Huttner, Chem. Ber. 117, 1900 (1984).
- 100) E.Müller, O.Orama, G.Huttner, J.C.Jochims, Tetrahedron in Druck.
- 101) R.Kupfer, E.-U.Würthwein, M.Nagel, R.Allmann, Chem. Ber. 118, 643 (1985).
- 102) R.Allmann in "Homoaromatic Rings, Chains, Macromolecules of Main Group Elements", A.L.Rheingold (Hrsg.), S.30, Elsevier, Amsterdam 1977.
- 103) W.Kantlehner in "Iminium Salts in Organic Chemistry", H.Böhme, G.Viehe (Hrsg.), Bd. 2, S.181 ff, Wiley, New York 1979.
- 104) J.M.Bijen, I.L.Derissen, J. Mol. Struct. 14, 229 (1972).
- 105) G.A.Olah, P.Kreienbühl, J. Am. Chem. Soc. 89, 4756 (1967).
- 106) G.R.Krow, C.Pyun, C.Leitz, J.Marakowski, J. Org. Chem. 39, 2449 (1974).
- 107) B.-G.Baccar, C. R. Acad. Sc. Paris 264 Ser. C, 352 (1967).
- 108) H.Bader, J. Org. Chem. 30, 707 (1965).
- 109) B.-G.Baccar, F.Mathis, C. R. Acad. Sc. Paris, 261, 174 (1965).
- 110) B.-G.Baccar, J.Barrans, C. R. Acad. Sc. Paris 259 Ser.

- C, 1340 (1964).
- 111) M.A.Perez, C.A.Dorado, J.L.Soto, Synthesis 1983, 483.
- 112) F.J.Cuadrado, M.A.Perez, J.L.Soto, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1984, 2447.
- 113) H.L.Wheeler, P.T.Walden, H.F.Metcalf, Am. Chem. J. 20, 64 (1898).
- 114) H.L.Wheeler, P.T.Walden, Am. Chem. J. 19, 129 (1897).
- 115) D.G.Neilson in "The Chemistry of Amidines and Imidates", S.Patai (Hrsg.), Kap.9, S. 385, Wiley, New York 1975.
- 116) R.Rogers, D.G.Neilson, Chem. Rev. 61, 179 (1961).
- 117) S.R.Sandler, W.Karo, "Organic Functional Group Preparation", Bd. 3, S. 268, Academic Press, New York 1972.
- 118) C.A.McKenzie, G.A.Schmidt, L.R.Webb, J. Am. Chem. Soc. 73, 4990 (1951).
- 119) S.A.Glickman, A.C.Cope, J. Am. Chem. Soc. 67, 1017 (1945).
- 120) F.C.Schäfer, G.A.Peters, J. Org. Chem. 26, 2778 (1961).
- 121) P.Reynaud, R.C.Moreau, Bull. Soc. Chim. Fr. 1964, 2997.
- 122) W.H.Prichard, W.J.Orville-Thomas, J. Chem. Soc. (A) 1967, 1102.
- 123) S.M.McElvain, C.L.Aldridge, J. Am. Chem. Soc. 75, 3989 (1953); Beilstein, Bd. 2 III, S. 655.
- 124) M.Freund, F.Lenze, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24, 2150 (1891).
- 125) B.-G.Baccar, R.Mathis, A.Secches, J.Barrans, F.Mathis, J. Mol. Struct. 7, 369 (1971).
- 126) Beilstein, Bd. 9, 273.

- 127) R.H.DeWolfe, F.B.Augustine, J. Org. Chem. 30, 699 (1965).
- 128) R.Mathis, B.Baccar, J.Barrans, F.Mathis, J. Mol. Struct. 7, 355 (1971).
- 129) W.Walter, C.O.Meese, Chem. Ber. 119, 2463 (1977). Zur Strukturbestimmung von Imidaten via Dipolmomentmessungen s. G.Fodor, B.A.Phillips in Lit. 115), Kap. 2, S. 132.
- 130) A.Pilotti, A.Reuterhäll, K.Torsell, C.G.Lindblad, Acta Chem. Scand. 23, 818 (1969).
- 131) N.Naulet, M.L.Filleux, G.J.Martin, J.Pornet, Org. Magn. Resonance 7, 326 (1975).
- 132) C.A.Coulson, "Die chemische Bindung", Hirzel-Verlag, Stuttgart 1969.
- 133) H.Meerwein, P.Borner, O.Fuchs, H.J.Sasse, H.Schrodt, J.Spille, Chem. Ber. 89, 2060 (1956).
- 134) D.Borrmann in Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", Bd. VII/4, S. 281, Thieme-Verlag, Stuttgart 1968.
- 135) E.-U.Würthwein, R.Kupfer, R.Allmann, M.Nagel, Chem. Ber. 118, 3632 (1985).
- 136) J.Preuß, A.Gieren, K.Zechmeister, E.Daltrazzo, W.Hoppe, V.Zanker, Chem. Ber. 105, 203 (1972).
- 137) M.Al-Talib, I.Jibril, J.C.Jochims, G.Huttner, Chem. Ber. 117, 3211 (1984).
- 138) R.Reck, J.C.Jochims, Chem. Ber. 115, 860 (1982).
- 139) P.S.Mariano, P.L.Huesmann, R.L.Beamer, D.Dunaway-Mariano, Tetrahedron 34, 2617 (1978).

- 140) D.van der Brück, R.Bühler, H.Plieninger, Tetrahedron 28, 791 (1972).
- 141) G.R.Krow, K.J.Heng, S.W.Sczepanski, J. Org. Chem. 50, 1888 (1985).
- 142) D.N.Kevill in "The Chemistry of Acyl Halides", S.Patai (Hrsg.), Kap. 12, S. 381, Interscience Publishers, New York 1972.
- 143) Ch.Rüchhardt, R.Pantke, Liebigs Ann. Chem. 762, 88 (1972); L.I.Samaraj, O.W.Wischnewskij, G.J.Derkatsch, Chem. Ber. 102, 2972 (1969).
- 144) L.I.Samaraj, V.I.Gorbatenko, V.N.Fetyukhin, L.F.Lur'ë, N.V.Mel'nichenko, J. Org. Chem. USSR 10, 1565 (1974).
- 145) E.Breitmaier, G.Haas, W.Voelter, "Atlas of Carbon-13-NMR-Data", Vol. 2, Compound 1433 und 1434, Heyden, London 1979.
- 146) C.Yamagami, N.Takao, T.Nishioka, T.Fujiata, Y.Takeuchi, Org. Magn. Resonance 22, 439 (1984).
- 147) D.H.R.Barton, R.D.Bracho, A.A.L.Gunatilaka, D.A.Widdowson, J. Chem. Soc. Perkin I 1975, 579; M.T.Reetz, W.Stephan, W.F.Maier, Synth. Comm. 10, 867 (1980).
- 148) H.Hagemann in "Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie", Band E4, S. 564, Thieme-Verlag, Stuttgart 1983.
- 149) B.Samuel, K.Wade, J. Chem. Soc. (A) 1969, 1742.
- 150) J.C.Jochims, M.A.Rahman, Chem. Ber. 117, 502 (1984).
- 151) M.Sainsbury in "Comprehensive Heterocycl. Chem." 3, A.Katritzky (Hrsg.), s. 1000 ff, Pergamon Press, Oxford 1984.

- 152) J.March, "Advanced Organic Chemistry", Kap. 11, S. 493, 2nd edition, McGraw-Hill, Auckland 1977.
- 153) M.Al-Talib, J.C.Jochims, L.Zsolnai, G.Huttner, Chem. Ber. 118, 1887 (1985).
- 154) M.Al-Talib, I.Jibril, J.C.Jochims, G.Huttner, Tetrahedron 41, 527 (1985).
- 155) R.Gompper, H.E.Noppel, H.Schaefer, Angew. Chemie 75, 918 (1963); H.E.Noppel, Dissertation, Stuttgart 19??, S. 75.
- 156) V.Grakauskas, J. Org. Chem. 36, 3251 (1971).
- 157) T.Migita, M.Chiba, M.Kosugi, S.Nakaido, Chem. Lettres 1978, 1403.
- 158) L.M.Jackmann, F.A.Cotton, "Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Kap. 7, S. 203, Academic Press, New York 1972.
- 159) S.Hünig, M.Kiessel, Chem. Ber. 91, 380 (1958).
- 160) Zh.M.Ivanova, N.A.Kirsanova, E.A.Stukola, G.I.Derkach, J. Org. Chem. USSR 3, 460 (1967); CA 67, 2859u.
- 161) Z.Bende, J.Bitter, Z.Csürös, Acta Chim. Acad. Sc. Hungaricae 93, 77 (1977).
- 162) Lit.161), S.85; s. auch Lit.148), S.565.
- 163) T.Sandmeyer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19, 862 (1886); J.Houben, E.Zivadinovitsch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 69, 2352 (1936); Lit.148), S. 568.
- 164) J.Houben, E.Schmidt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46, 2447 (1913).
- 165) M.Hedayatullah, Bull. Soc. Chim. France 1967, 416.
- 166) T.Fujisawa, T.Mukaiyama, Bull. Chem. Soc. Japan 44, 337

(1967).

- 167) Y.Ueno, T.Nakai, M.Okawara, Bull. Chem. Soc. Japan 44,
1933 (1971).
- 168) A.Schmidt, Chem. Ber. 105, 3050 (1972).
- 169) R.W.Saalfrank, W.Rost, Angew. Chemie 97, 870 (1985).
- 170) R.Kupfer, E.-U.Würthwein, Tetrahedron Letters 1985,
3547.
- 171) R.Merényi in Lit. 103), Bd. 1, S. 23.
- 172) I.A.Albright, W.J.Freman, E.E.Schweizer, J. Am. Chem.
Soc. 97, 940 (1975).
- 173) K.N.Mehrotra, S.C.Joshi, Indian J. Chem. 19B, 794
(1980).

G. Anhang

Publikationen

- a) E.-U.Würthwein, R.Kupfer, C.Kaliba, Angew. Chem. 95, 247 (1983); Angew. Chem. Suppl. 264-270 (1983).

"Reaktionen von N-Methylencarbonsäureamiden mit Elektrophilen: 1-Alkoxy-2-aza-allenium-Salze und N-Acyl(methylen)ammonium-Salze"

- b) R.Allmann, R.Kupfer, M.Nagel, E.-U.Würthwein, Chem. Ber. 117, 1597 (1984).

"Zur Struktur von N-Methylencarbonsäureamiden: Röntgenstruktursergebnisse, spektroskopische Untersuchungen und quantenmechanische Berechnungen"

- c) R.Kupfer, S.Meier, E.-U.Würthwein, Synthesis 1984, 688.

"A Facile Method for the Synthesis of Substituted N-Methylencarboxamides and Alkyl N-Methylencarbamates"

- d) R.Kupfer, E.-U.Würthwein, M.Nagel, R.Allmann, Chem. Ber. 118, 643 (1985).

"1-Alkoxy-2-azaallenium-Salze: Röntgenographische und quantenmechanische Strukturuntersuchungen"

- e) R.Kupfer, M.Nagel, E.-U.Würthwein, R.Allmann, Chem. Ber. 118, 3089 (1985).

"Synthese und Struktur von N-Acylimidsäureestern"

- f) E.-U.Würthwein, R.Kupfer, R.Allmann, M.Nagel, Chem. Ber. 118, 3632 (1985).

"Strukturuntersuchungen zum System 1,3-Dialkoxy-2-azaallenium-Ionen/1,3-Dialkoxy-2-aza-allyl-Kationen"

- g) E.-U.Würthwein, R.Kupfer, P.H.M.Budzelaar, C.Strobel, H.P.Beck, Angew. Chem. 97, 327 (1985).

"Ein neuer, einfacher Weg zu 2-Aza-allenium-Salzen - Bis(2-adamantyliden)ammonium-hexachloroantimonat"

- i) R.Kupfer, E.-U.Würthwein, Tetrahedron Letters 1985, 3457.
"Polyalkoxy-2-aza-propenylum Salts"
- l) R.Kupfer, E.-U.Würthwein, Chem. Ber., im Druck.
"Synthese und spektroskopische Eigenschaften von substituierten 1-Alkoxy-2-aza-allenium-Salzen"
- j) E.-U.Würthwein, R.Kupfer, Chem. Ber., im Druck.
"Synthese und Eigenschaften von 1,3-Dialkoxy-2-aza-propenylum-Salzen"
- κ) R.Allmann, R.Kupfer, E.-U.Würthwein, M.Krestel, Chem. Ber. eingereicht.
"Synthese, Struktur und Eigenschaften von N-Alkoxymethylen-carbaminsäureestern"

Lebenslauf

Rainer Kupfer

Geboren: 25. August 1955 in Altdorf bei Nürnberg

Eltern: Georg Kupfer, Bäckermeister
und Anneliese Kupfer, geb. Krapfenbauer

1961-1965 Besuch der Volksschule, Scharrerstraße 33
in Nürnberg

1965-1975 Besuch des Martin Behaim-Gymnasiums in
Nürnberg

Juni 1975 Allgemeine Hochschulreife

Juli 1975 - Ableistung des Zivildienstes in der Be-

Okt. 1976 hindertenwerkstatt der Lebenshilfe e.V.,
Fürth-Dambach

WS 1976/77 Beginn des Studiums der Chemie an der
Friedrich Alexander-Universität Erlangen-
Nürnberg

März 1979 Diplom-Chemiker-Vorprüfung

Febr. 1982 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung

April 1982 - Anfertigung der Diplomarbeit unter der An-

März 1983 leitung von Priv.-Doz. Dr. E.-U. Würthwein

April 1983 - Anfertigung der Doktorarbeit unter der An-

Jan. 1986 leitung von Priv.-Doz. Dr. E.-U. Würthwein

Von April 1982 - März 1983 war ich als
studentische Hilfskraft, anschließend als
wissenschaftlicher Mitarbeiter (DFG) be-
schäftigt.

